



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento  
2001

**Ana Paula  
Duarte Gomes**

**fundamentos da compostagem de resíduos  
sólidos**



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento  
2001

**Ana Paula  
Duarte Gomes**

## **fundamentos da compostagem de resíduos sólidos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para  
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau  
de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, realizada  
sob a orientação científica do Dr. Fernando Jorge Malaquias  
Antunes Pereira, Professor Catedrático do Departamento de  
Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro



## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Marília Duarte F. Thomaz**

professora catedrática do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Rui Manuel Baptista Ganho**

professor catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

**Prof. Dr. Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira**

professor catedrático (aposentado) do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela**

professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Domingas do Rosário Veríssimo Jacinto Tavares de Oliveira**

professora Associada da Universidade do Minho

**Prof. Dr. Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja**

professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Manuel Arlindo Amador de Matos**

professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Luís Miguel Cortez Mesquita de Brito**

professor Coordenador do Instituto Politécnico de Viana do Castelo



## resumo

Pode definir-se a compostagem como uma decomposição biológica aeróbia da matéria orgânica, produzindo um material estável, higienizado, e que é benéfico para os solos e para o crescimento vegetal. Os produtos de decomposição são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e material sólido que passou pelo processo de humificação, assumindo a designação de composto. Por alguns considerado *“em parte uma ciência, mas principalmente uma arte”* (Ball, 1998), o processo de compostagem tem sido francamente estudado, mas só parcialmente compreendido.

A investigação no domínio da compostagem tem-se orientado tanto para o estudo dos fenómenos a montante como a jusante do processo.

Os estudos a jusante têm como objetivo caracterizar as propriedades físico-químicas e microbiológicas do composto final obtido (razão C/N, pH, teor húmico, etc) tendo em vista a avaliação da sua eficiência como agente de fertilização de solos, o que tem sido feito, por exemplo, com a realização de ensaios de fitotoxicidade e de biodisponibilidade (tanto em vaso como de campo). Neste domínio de aplicação existe já uma bibliografia e experiência acumuladas bastante vastas.

Se esta orientação representa certamente o ‘lado prático’ da investigação, não é menos certo que a compreensão dos fenómenos físico-químicos que estão na base da transformação dum substrato orgânico complexo num produto humificado estável não é menos importante. Daqui a relevância dos estudos a montante.

Existe já um número considerável de modelos matemáticos para descrever o mecanismo da compostagem. Todos foram genericamente validados por dados experimentais. A sua complexidade matemática e a exigência do conhecimento de, literalmente algumas dezenas de parâmetros físico-químicos e biológicos (na maioria dos casos inacessíveis à determinação experimental em cada caso concreto de substrato e condições processuais), tornam a divulgação e aplicação destes modelos pouco prática, pese embora a sua indiscutível utilidade na compreensão mais profunda da fenomenologia da fermentação aeróbia.

Com o presente trabalho pretende-se acrescentar algo ao conhecimento acumulado, tendo como objetivo encontrar um modelo para o processo que, contabilizando os princípios básicos da física, química e microbiologia, fosse de aplicação mais simplificada e prática (nomeadamente em projeto de engenharia), e que pudesse ser validado por resultados.

Na realização experimental utilizaram-se dois tipos de substrato: um simples (fibra celulósica) e um complexo (arroz completo: mistura de

farinha, farelo e casca). Para além de estes substratos terem uma composição invariável, no caso do arroz trata-se dum 'substrato natural' pois a utilização de casca dispensa o uso de agentes de porosidade convencionais, já que a casca é praticamente não biodegradável e confere a porosidade necessária à manutenção de condições aeróbicas. A utilização destes dois tipos de complexidade de substrato tinha em vista a obtenção de informação relativa à sequência de diversos tipos de populações microbiológicas durante o processo (embora não tenha sido feita a sua caracterização, mas apenas analisadas as formas das curvas de produção de  $\text{CO}_2$ ). Usou-se um reator descontínuo com controle automático de temperatura de modo a ter sempre condições isotérmicas durante os ensaios; para isso cada reator dispunha de uma camisa externa onde circulava ora um fluido frio ora um quente, provenientes de dum banho de água aquecido e dum criostato, respectivamente. Durante cada ensaio foi monitorizada a composição dos gases de saída por meio de cromatografia gasosa; a injeção da amostra e a sua análise cromatográfica eram automáticas, controladas em tempo real por computador, usando 'software' e 'hardware' desenhados para o efeito. Para, além disso, foram tiradas amostras do substrato do reator ao longo de cada ensaio para determinação das principais características físico-químicas. Os parâmetros cuja variação foi estudada foram: temperatura (30 a 60°C) e % de  $\text{O}_2$  nos gases de entrada (10 a 50% vol.).

No âmbito da modelização do processo foram concebidos vários modelos com o intuito de justificar os resultados experimentais obtidos. Destes modelos destacam-se três: (1) *modelo difusivo*, (2) *modelo cinético de agregação de parâmetros* e (3) *modelo cinético de segregação de parâmetros* (por sua vez subdividido em dois submodelos: de penetração total, e de penetração parcial ou biofilme externo). O **modelo difusivo** pretendeu simular a situação em que a cinética do processo é tão rápida que a velocidade do processo global era limitada pela difusão na camada limite externa das partículas. No **modelo cinético de agregação de parâmetros** foi simulada a situação em que o substrato sólido era o reagente limitante, que a concentração de oxigénio não intervinha na cinética e que a reação tinha lugar simultaneamente em todos os pontos no interior das partículas (não se gerando, por conseguinte gradientes internos de concentração) embora variando de intensidade ao longo do tempo. Finalmente no **modelo cinético de segregação de parâmetros** foi simulada a situação contrária, em que o oxigénio era o reagente limitante e que a velocidade do processo era dependente da sua concentração intrapartícula; consideraram-se aqui duas situações: numa delas o oxigénio difunde-se, com penetração total, no interior dos poros das partículas para reagir com o biofilme interno cobrindo os poros e na outra o oxigénio difunde-se no interior dum biofilme criado na superfície externa das partículas (penetração parcial); em qualquer dos casos geram-se gradientes de concentração significativos no interior das partículas e a modelização do processo foi feita usando o conceito de fator de eficiência, por analogia com as reações catalíticas gás/sólido, mas em que os locais ativos existem no biofilme reativo.

A análise dos resultados experimentais permitiu concluir que no caso da pasta, a temperatura tem um efeito fortemente inibidor do processo, começando logo a cerca de 30°C; no caso da mistura de farinha a temperatura tem um efeito benéfico até cerca de 60°C, a partir da qual parece começar a notar-se um efeito de inibição. No que respeita ao efeito da concentração de oxigénio, ele foi estudado apenas no caso da mistura, tendo-se constatado que a velocidade do processo não é influenciada na gama de 10-50% (vol) de  $\text{O}_2$ .

Os resultados experimentais puderam ser interpretados com base no modelo de agregação de parâmetros, em que a velocidade do processo global é limitada pela concentração de substrato sólido, podendo ser simulada por um conjunto de reações de pseudo-primeira ordem em

série (hidrólise, seguida de oxidação microbiológica), tendo-se determinado os respectivos parâmetros cinéticos e sua dependência da temperatura. Este modelo permitiu concluir que a hidrólise era o passo mais lento, embora dificilmente pudesse ser considerada como limitante da velocidade global do processo. Esta observação está substancialmente de acordo com os resultados experimentais que não detectaram efeito significativo da concentração de oxigénio, e sugere que, para efeitos práticos, o aumento da velocidade do processo tem de conseguir-se não, como muitas vezes sucede, à custa de inoculação de microorganismos típicos da fermentação aeróbia, mas sim da potenciação da hidrólise, por exemplo, por adição de enzimas hidrolíticos (ou correspondentes microorganismos).

A análise dos restantes modelos revelou que a difusão nunca controlou a velocidade global do processo, e que o oxigénio dificilmente poderá ter sido o reagente limitante de modo a criar significativos gradientes de concentração intrapartícula; ambos os casos estão de acordo com a observação



## abstract

Composting can be defined as the aerobic microbiological decomposition of organic matter, to produce a stable, pasteurized product that is beneficial to soil and plants. The main products are  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and a humified material (compost). For some considered *in part as a science*, *but mainly as an art*, composting has been thoroughly studied but only partially understood.

Research in composting has been oriented towards the study of phenomena both upstream and downstream of the process.

Downstream studies aim at characterizing the physico-chemical and microbiological properties of the final compost (C/N ratio, pH, humic content, etc) in view of its application as a soil conditioner and a fertilizer; this has been accomplished with phytotoxicity and bioavailability tests, and much empirical knowledge is already available.

If this orientation represents the “practical side” of the research, the understanding of the basic phenomena that are at the heart of the organic matter transformation are none the less important. Hence the relevance of upstream studies.

There are already a reasonable number of papers dealing with the mathematical modelling of composting, generally validated by experimentation. Due to their complexity, they need the knowledge of a great number of the system parameters, most of them not easily accessible to experimental determination, which makes their ready application difficult.

The present work aims at developing a mathematical model of composting which, not overlooking the fundamental principles of physical and microbiological chemistry, can be easily applied in practice and be validated by experimental data.

In the experimental set-up, two different substrates were used: a simple one (cellulosic fibre from paper pulp manufacturing) and a complex one (mixture containing rice flour and rice husks), the objective being the study of the relation between the chemical composition and the activity of different microbiological populations, as measured by the  $\text{CO}_2$  rate of formation (rather than by microorganism identification). Both substrates are readily available with constant composition, the rice mixture having the further advantage of dispensing with the common bulking agents, due to the presence of husks.

A battery of 4 batch, isothermal, temperature controlled, reactors were used to carry out the fermentation. A hot water bath and a cryostat provided the heat sink and sources for maintaining the isothermicity of the reaction. A computer controlled data acquisition system monitored the reaction temperature, the gas sampling and flow rates. Process gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CH}_4$ ) were monitored semi-continuously in a gas chromatograph; solid samples were withdrawn from the reactor several times during a run for immediate analysis (moisture, volatile solids and ash), elementary analysis (C, H, N, O), pH, rH, and main compounds (cellulose, hemicellulose, lignin, starch, lipids, and proteins). Each run lasted for about 30 days. The variable parameters were: temperature (four levels: 30, 40, 50, and 60°C) and inlet oxygen concentration (four levels: 10, 21, 30, and 50% volumetric).

As far as the modelling is concerned, three types of mathematical models were developed: (1) Diffusion model, (2) Kinetic model (with parameter aggregation) and (3) Kinetic model (with parameter segregation, this in turn, with two sub-models: total particle penetration, and partial penetration or external biofilm). The **diffusion model** aimed at simulating the situation where the chemical reaction is so fast that oxygen diffusion in the particle external boundary layer became the controlling mechanism. In the **kinetic model with parameter aggregation** the substrate was considered the limiting reagent, that the oxygen concentration did not intervene in the process kinetics and that the reaction took place uniformly inside the particle (albeit in transient state), without any intraparticle concentration gradients. Finally in the **kinetic model with parameter segregation** the opposite situation was considered, whereby it was assumed that the oxygen was the limiting reagent and that its concentration affected the kinetics; here both zero order and first order were tested, and an unsteady state, intraparticle oxygen concentration was generated; in the total particle penetration sub-model, oxygen was considered to fully penetrating the particle pores, which were covered by a thin inner biofilm, whereas in the partial penetration sub-model, the biofilm just covered the external particle surface area; this model/submodels was conceived making use of the analogy with gas-solid catalytic reactions theory, the active sites being dispersed in the biofilm mass or in the solid-liquid interface.

The experimental results show that the temperature has an accelerating effect on the reaction rate, in the case of the rice mixture (although there seemed to exist a temperature inhibition above about 60°C), whereas in the case of cellulose fibre a strong temperature inhibition was observed above 30°C. On the other hand the gas phase oxygen concentration did not affect the reaction rate in the range of 10-50% volume  $\text{O}_2$ .

The results of the rice mixture fermentation could be explained in terms of the parameter aggregation model, assuming a set of pseudo-first order reactions in series, where a hydrolysis step is followed by a biochemical oxidative step with formation of compost, biomass and biological gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). The corresponding kinetic parameters, and their temperature dependence were determined. These parameters indicated that the hydrolysis step is always the slowest one, although not entirely overall rate determining. This is in substantial agreement with the observed non-dependency of the overall rate on the oxygen concentration, and suggests that rather than using mesophilic and thermophilic bacteria and fungi for seeding or accelerating the process, adequate hydrolytic enzymes (or related microorganisms) should be added, instead.

The remaining models showed that the external oxygen diffusion did not control the process, and that the same oxygen could have not been the limiting reagent so that significant intraparticle concentration gradients should develop, which again is in agreement with the observed non-dependence on the  $\text{O}_2$  concentration.



## ÍNDICE

	Pág.:
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM	6
1.1 – MICROBIOLOGIA DO PROCESSO	6
1.2 – BIOQUÍMICA DO PROCESSO	7
1.3 – PARÂMETROS DE CONTROLE DA COMPOSTAGEM	14
1.3.1 – AMBIENTE BIOLÓGICO	14
1.3.2 – AMBIENTE QUÍMICO	17
1.3.3 – AMBIENTE FÍSICO	20
1.4 – HUMIFICAÇÃO E PERCURSORES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	32
1.5 – PARÂMETROS DE ESTABILIZAÇÃO E MATURAÇÃO	34
CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE TEÓRICO À MODELIZAÇÃO (CINÉTICA E DIFUSÃO)	39
2.1 – PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	39
2.2 – MODELIZAÇÃO DOS PROCESSOS ELEMENTARES DA COMPOSTAGEM (CINÉTICA, DIFUSÃO)	51
2.2.1 – DIFUSÃO GASOSA (EXTERNA)	51
2.2.2 – PARTÍCULA REACTIVA	53
2.2.3 – REACTOR	66
CAPÍTULO 3 – MODELO DIFUSIVO	78
3.1 – REACTOR AXIAL	79
3.1.1 – SOLUÇÕES APROXIMADAS PARA O PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO	81
3.1.2 – UTILIZAÇÃO DO MODELO DIFUSIVO NA PREVISÃO DA EVOLUÇÃO DO PROCESSO	82
3.1.3 – PREVISÃO DO REGIME DIFUSIVO A PARTIR DE GRANDEZAS OBSERVÁVEIS	85
3.2 – REACTOR RADIAL	89
CAPÍTULO 4 – MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: I – PENETRAÇÃO TOTAL	91
4.1 – CINÉTICA DE ORDEM ZERO	92
4.1.1 – DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO O <sub>2</sub> (INTRAPARTÍCULA)	93
4.1.2 – UTILIZAÇÃO DE UMA OBSERVÁVEL DO SISTEMA	95
4.1.3 – TESTES AO MODELO DE PENETRAÇÃO COMPLETA	96
4.1.4 – EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE DO REACTOR AXIAL: CÁLCULO DA CONSTANTE $k_2$	100
4.2 – CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA	105
4.2.1 – DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO O <sub>2</sub> (INTRAPARTÍCULA)	105
4.2.2 – EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE DO REACTOR AXIAL: CÁLCULO DA CONSTANTE $k_1$	107
CAPÍTULO 5 – MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: II – PENETRAÇÃO PARCIAL (BIOFILME EXTERNO)	112
5.1 – CINÉTICA DE ORDEM ZERO	112
5.1.1 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE O <sub>2</sub> (NO BIOFILME EXTERNO)	112
5.1.2 – ESTIMATIVA DA ESPESSURA $\delta$ DO BIOFILME	115
5.2 – CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA	119
5.2.1 – DEFINIÇÕES DE VELOCIDADE DE REACÇÃO	119
5.2.2 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE O <sub>2</sub> (NO BIOFILME EXTERNO)	121
5.2.3 – EQUAÇÃO DO REACTOR AXIAL	125
CAPÍTULO 6 – MODELO CINÉTICO DE AGREGAÇÃO DE PARÂMETROS	127

6.1 – CINÉTICA DO TIPO $k m^n$	127
6.2 – CINÉTICA DO TIPO $k C / (k' + C)$	129
6.3 – CINÉTICA DO TIPO SEQUENCIAL ( $A \rightarrow R \rightarrow S$ )	131
6.3.1 – DEFINIÇÕES DE CONVERSÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS E BIODEGRADABILIDADE	131
6.3.2 – CINÉTICA DO PROCESSO	136
6.4 - CINÉTICA DO TIPO PARALELO ( $A \rightarrow C$ , $B \rightarrow C$ )	143
 CAPÍTULO 7 – SÍNTESE DOS MODELOS PROPOSTOS	 146
 CAPÍTULO 8 – ENSAIOS LABORATORIAIS DE COMPOSTAGEM	 147
8.1 – OBJECTIVOS	147
8.2 – INSTALAÇÃO LABORATORIAL	148
8.2.1 – INTRODUÇÃO	148
8.2.2 – INSTALAÇÃO E SUA OPERAÇÃO	149
8.3 – SUBSTRATO ORGÂNICO	155
8.4 – CONTROLE DO PROCESSO	157
8.4.1 – ANÁLISE DA FASE GASOSA	157
8.4.2 – ANÁLISE DA FASE SÓLIDA	158
8.5 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	159
8.5.1 – ANÁLISE DA FASE GASOSA	159
8.5.2 – ANÁLISE DA FASE SÓLIDA	159
8.6 – PLANO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS	162
 CAPÍTULO 9 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA ANÁLISE	 165
9.1 – RESULTADOS PRELIMINARES	168
9.2 – RESULTADOS FINAIS	174
9.2.1 – EFEITOS DA TEMPERATURA E NATUREZA DO SUBSTRATO	174
9.2.2 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE $O_2$ NO AREJAMENTO (CASO DA MISTURA)	183
9.2.3 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	191
 CAPÍTULO 10 – APLICAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS NA MODELIZAÇÃO DO PROCESSO	 202
10.1 – MODELO DIFUSIVO	202
10.1.1 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESCOAMENTO NA APLICAÇÃO DO MODELO DIFUSIVO	204
10.2 – MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS:I – PENETRAÇÃO TOTAL	206
10.2.1 – CINÉTICA DE ORDEM ZERO	206
10.2.2 – CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA	208
10.3 – MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS:II – PENETRAÇÃO PARCIAL (BIOFILME EXTERNO)	209
10.3.1 – CINÉTICA DE ORDEM ZERO	209
10.3.2 – CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA	210
10.4 – MODELO CINÉTICO DE AGREGAÇÃO DE PARÂMETROS – CINÉTICA DO TIPO SEQUENCIAL ( $A \rightarrow R \rightarrow S$ )	211
10.5 – CONCLUSÕES	219
 CAPÍTULO 11 – CONCLUSÕES	 220
 BIBLIOGRAFIA	 222
 NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA	 230
 ANEXO A - CONDIÇÕES FRONTEIRA DE DANCKWERTS (REACTORES AXIAL E RADIAL)	

- ANEXO B - CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ( $K_G$ ) DO FILME: CORRELAÇÕES EMPÍRICAS
- ANEXO C - SOLUÇÕES APROXIMADAS DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO
- ANEXO D - VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS AO LONGO DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM
- ANEXO E - RELAÇÕES GEOMÉTRICAS ENTRE DIÂMETRO E VOLUME DE ESFERAS
- ANEXO F - PROPRIEDADES FÍSICAS MAIS RELEVANTES
- ANEXO G - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E DE TRANSPORTE
- ANEXO H - HIDRODINÂMICA DO ESCOAMENTO RADIAL EM SIMETRIA CILÍNDRICA: PERFIL DE VELOCIDADES
- ANEXO I - SOLUÇÕES APROXIMADAS DA EQUAÇÃO DO BALANÇO MÁSSICO DO REACTOR
- ANEXO J - SIGNIFICADO E CÁLCULO DE  $N_D$  ( $N^o$  DE DISPERSÃO)
- ANEXO L - FACTOR DE EFICIÊNCIA PARA CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA EM PARTÍCULA ESFÉRICA COM PENETRAÇÃO TOTAL
- ANEXO M - FACTOR DE EFICIÊNCIA PARA CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA EM BIOFILME COM SIMETRIA ESFÉRICA
- ANEXO N - RELAÇÃO ENTRE GRAU DE CONVERSÃO E BIODEGRADABILIDADE DE SÓLIDOS VOLÁTEIS
- ANEXO O - RESULTADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES
- ANEXO P - RESULTADOS EXPERIMENTAIS FINAIS
- ANEXO Q – BALANÇO MÁSSICO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS
- ANEXO R - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO DO OXIGÉNIO

## INTRODUÇÃO

Compostagem pode ser definido como decomposição biológica aeróbia da matéria orgânica, produzindo um material estável, higienizado, que é benéfico para os solos e no crescimento das plantas. Os produtos da decomposição são, dióxido de carbono, água e material sólido que passou pelo processo de humificação, assumindo a designação de composto. Por alguns considerado “em parte um ciência, mas principalmente uma arte” (Ball, 1998), o processo de compostagem tem sido francamente estudado, mas só é parcialmente compreendido.

Os organismos envolvidos no processo são abundantes tanto no ar como no solo, por isso uma decomposição deste tipo ocorre sem a intervenção humana. A chave do sucesso da compostagem está no cuidadoso controle, desde o princípio (começando na qualidade da matéria orgânica inicial) até ao fim, não deixando que simplesmente a natureza faça o seu papel. Isto, porque, quando se trata de implementar a compostagem como processo tecnológico de tratamento de resíduos sólidos municipais, as falhas no adequado controle do processo podem resultar em numerosos problemas ambientais e sociais, que podem implicar redução da qualidade do composto e a sua menor aceitação no mercado, como até o encerramento da unidade de tratamento. Neste sentido, devem ser minimizadas as emissões para o ambiente circundante, particularmente para o ar e água. As emissões para o ar são principalmente dióxido de carbono e água, contudo podem existir compostos orgânicos voláteis (COV's) e amónia. Muitos dos COV's possuem um mau odor o que pode resultar num problema público, que muitas vezes tem mais impacto do que um problema ambiental, condicionando toda uma estratégia de gestão.

No âmbito da gestão de resíduos sólidos municipais, a compostagem nunca pode ser encarada como uma solução de destino final, por si só completa, uma vez que os resíduos municipais contêm uma fracção inerte que é cerca de 55% (nos países desenvolvidos). No entanto, a compostagem oferece um certo número de contributos atractivos, na estratégia de gestão de resíduos sólidos municipais nomeadamente:

- é uma tecnologia de tratamento aceite pelo público;
- implica uma redução significativa na emissão de gases com potencial efeito de aquecimento global (GWP);
- a produção de composto tem aplicação a três níveis, como condicionador de solos fazendo face à erosão, como fonte de matéria orgânica na agricultura

enriquecendo os solos em húmus e nutrientes, como meio de cultura na horticultura;

- constitui um método de contribuir para a reciclagem de resíduos de embalagem;
- permite uma redução de volume e massa de 70% e 50% respectivamente, reduzindo fortemente a quantidade de poluentes que vulgarmente vão para o aterro sanitário, facilitando a operação destes, pois diminui a toxicidade dos lixiviados. (Hindle, 1997.)

A compostagem da fracção de resíduos municipais provenientes de uma colecta diferenciada dos resíduos sólidos orgânicos, é um sistema de reciclagem ecológico e económico, que, quando associado a outras formas de “reprocessamento”, pode elevar as taxas de reciclagem a perto de 90% (Manser, 1996). Assim, uma maior utilização da compostagem na gestão de resíduos municipais, irá ao encontro da Directiva comunitária (1994/62/CE) sobre embalagens e resíduos de embalagens, que define a compostagem como uma forma de reciclagem, bem como da Directiva comunitária (1999/31/CE), que obriga a uma redução na quantidade de resíduos urbanos biodegradáveis destinados a aterro sanitário. Essa redução deverá atingir 35% da massa de resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995, no prazo de 15 anos, depois da Directiva entrar em vigor.

Deste modo, a compostagem inicialmente encarada como uma tecnologia de produção de composto é cada vez mais utilizada como tecnologia de tratamento ou de pré-tratamento.

Do ponto de vista científico, à várias décadas que o fenómeno tem vindo a ser abordado. Um dos trabalhos mais antigos data de 1939, Waksman e Condon, em que os autores estudaram alguns parâmetros controladores do processo e sobre os quais ainda hoje existe alguma controvérsia, como por exemplo, a temperatura, e o tipo de populações. À medida que os estudos foram avançando novos factores têm vindo a ser tomados em conta.

A matriz do material em compostagem pode ser considerada como uma malha de partículas sólidas que contêm interstícios de vários tamanhos, os quais conferem ao sólido uma dada porosidade. Os espaços entre as partículas (poros) estão cheios com ar, água ou uma mistura de ar e água. Dependendo da porosidade e humidade alguns

destes poros permanecem vazios (porosidade livre (Haug, 1980)) permitindo a circulação de ar. Na compostagem acelerada a actividade microbiológica é controlada pelo fornecimento de oxigénio conseguido através de arejamento forçado do substrato em compostagem. No entanto, é através de fenómenos de difusão que o oxigénio chega aos microorganismos, permitindo o seu desenvolvimento.

As reacções microbiológicas ocorrem na fase líquida que se encontra distribuída pelos macroporos e microporos do substrato. Se por um lado, a concentração de oxigénio residual que se deve manter nos gases de exaustão, e que é representativa da concentração nos macroporos, é suficiente para assegurar a difusão do oxigénio através dos microporos (Finstain, 1986); por outro lado, o oxigénio necessita difundir-se na fase líquida dos microporos para chegar até aos microorganismos. Como o coeficiente de difusão do oxigénio na água é dez vezes inferior ao que ocorre no ar, e, considerando as possíveis elevadas taxas de consumo de oxigénio, não é difícil pensar que este se possa tornar um factor limitante do processo.

A compostagem envolve portanto um fenómeno de difusão seguido de reacção. A contribuição relativa dos dois termos para a velocidade global do processo não está perfeitamente esclarecida. De facto, todos os dados da literatura assumem à partida que os valores medidos para as velocidades do processo são representativos da velocidade de reacção biológica e que portanto esta é o passo controlador ou determinante. Contudo não há uma evidência conclusiva.

A primeira referência à difusão foi apresentada por Haug, 1980, mas não foi estabelecida nenhuma relação quantitativa. Posteriormente surgiram outros trabalhos de carácter quantitativo, referindo explicitamente medição de velocidades de difusão em matrizes de compostagem (Nakasaka et al, 1987), mas torna-se necessário obter mais informações antes de tirar conclusões definitivas.

No contexto da influência da concentração de oxigénio põe-se a seguinte questão : (i) baixas concentrações de oxigénio impõem um limite inferior para a velocidade do processo, como tem sido provado experimentalmente, (ii) então a velocidade do processo aumenta com o aumento do oxigénio disponível; desconhece-se contudo se haverá um tecto para a concentração de oxigénio a partir da qual os microorganismos não sejam já capazes de o assimilar, ou seja, eles atinjam uma "saturação". Se assim for, será de

esperar a existência de um "plateau" na gama de oxigénio que optimiza a velocidade do processo. De facto, embora de maneira não completamente concludente, já foram citados resultados (Suler et al, 1977 e Nakasaki et al 1990 e 1992).

Embora seja pouco provável, do ponto de vista da prática industrial, a utilização futura de atmosferas enriquecidas em oxigénio como estratégia para melhorar a velocidade do processo, prevê-se, no entanto, que os resultados de estudos naquelas condições possam conduzir a conclusões importantes, não só do ponto de vista de estudo fundamental (cinética do processo) como para a compreensão do sucesso de certas tecnologias hoje muito vulgarizadas que usam o controlo retroactivo da temperatura e da concentração do oxigénio para optimizar a operação de compostagem (Finstein et al 1983).

Durante a fase termófila da compostagem pode ocorrer um excesso de produção de calor que se não for removido faz com que sejam atingidas temperaturas causadoras da autoinibição do sistema. Assim a temperatura é um parâmetro crítico pois pequenas variações podem afectar dramaticamente a actividade biológica e a biomassa.

Continua a existir alguma controvérsia quanto às condições térmicas que optimizam a compostagem, o que é natural, pois diferentes materiais orgânicos revelam diferentes susceptibilidades ao ataque biológico, sendo assim mais ou menos propensos à geração de calor (Finstein, 1986).

O efeito da temperatura é importante pois ele condiciona em grande medida estes dois aspectos práticos: (i) a diminuição de risco de impacte ambiental por utilização de temperaturas elevadas para desinfecção do composto (isto vai contra a economia do processo por retardar a sua velocidade por acção da inibição térmica), (ii) o aumento da velocidade de arejamento para baixar a temperatura (isto traduz-se em certos custos em termos energéticos).

A variabilidade dos resultados da literatura relativamente à temperatura reflecte-se na indicação de diferentes "plateaus" de temperatura pelos diversos autores. Assim, foram referidas as gamas de 55 - 63°C (Wiley, 1957), 56 - 60°C (Suler et al, 1977), 40 - 60°C (Kuter et al, 1985); por outro lado foram citadas temperaturas máximas possíveis de

atingir de 50°C (Gomes et al, 1992), 60°C (Nakasaki et al, 1985.d)), e 70°C (Schulze, 1962).

Finalmente a comparação dos efeitos conjugados de oxigénio, temperatura, humidade e pH, sobre a velocidade do processo com base nos resultados de diferentes autores mostra discrepâncias significativas a que não serão estranhas as diferentes configurações e condições operacionais dos reactores usados, assim como a natureza do substrato poderá constituir uma razão importante para essas diferenças encontradas.

O trabalho que se apresenta tem como força motriz a controvérsia gerada pelos assuntos expostos. A sua base de sustentação reside numa montagem experimental à escala laboratorial cujo projecto de operação foi orientado para satisfazer as condições necessárias ao esclarecimento das questões em aberto no âmbito da compostagem.

Para ser possível debater a questão do efeito da temperatura no desempenho do processo as experiências foram realizadas em condições isotérmicas variáveis. Ao mesmo tempo procurou-se respeitar o conhecimento estabelecido sobre determinados parâmetros, como seja a humidade, o pH, a granulometria, a porosidade.

Atendendo a que o desenrolar da compostagem poderá estar relacionado com as características da matéria orgânica, processaram-se dois substratos de características orgânicas diferentes, para averiguar até que ponto a própria matéria orgânica controla o modo com a compostagem se desenrola.

Na busca de optimização da reacção de oxidação microbiológica, experimentou-se enriquecer a atmosfera reaccional com oxigénio e trabalhar os resultados obtidos no sentido de distinguir a contribuição relativa dos fenómenos reaccional e físico sobre a velocidade global do processo.

A interpretação dos resultados ao nível dos fenómenos fundamentais não foi possível sem o tratamento matemático de modelização do processo, realizado na fase final do trabalho sobre os resultados obtidos nas experiências de compostagem.



## **1 FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM**

### **1.1 MICROBIOLOGIA DO PROCESSO**

Os microorganismos com interesse tecnológico fazem parte do reino dos protistas, do qual se salienta: os vírus (seres acelulares); as bactérias (seres procariotas, ou seja, unicelulares) e os fungos (seres eucariotas, ou seja, multicelulares).

#### **Vírus**

Constituem os sistemas biológicos mais pequenos. Só se reproduzem na célula hospedeira e diferem dos microorganismos unicelulares na sua organização interna, composição química e características de crescimento. Os vírus podem afectar os animais, as plantas e todos os microorganismos, os procariotas e os eucariotas, tendo diferentes designações consoante o seu hospedeiro. Nos eucariotas os vírus atacam os protozoários, as algas e os fungos, tanto os microfungos como os bolores.

#### **Bactérias - divisão Bacteriophyta**

São microorganismos unicelulares de tamanho muito pequeno, desde os 500 nm aos 2000 nm. Estas dimensões conferem-lhes uma elevada razão área/volume, o que permite uma rápida transferência de substâncias solúveis para a célula e elevadas taxas de actividade metabólica. As células podem ter diferentes formas morfológicas e estarem isoladas ou em grupo. São constituídas por um protoplasma rodeado por uma parede celular e um citoplasma rodeado por uma membrana citoplasmática, contendo vacúolos, material granular e nuclear. Reproduzem-se principalmente por divisão binária e algumas bactérias são capazes de produzir formas esporuladas, que são mais resistentes ao calor, radiação e desinfecção química. Os dois grandes grupos de bactérias designam-se por Gran positivas e Gran negativas, distinguindo-se pelos componentes da parede celular.

O grupo dos Actinomycetos, subgrupo Actinomycetales são bactérias com tendência à formação de filamentos ramificados e micélio, multiplicando-se por esporos. Nestas características, estão relacionados com os fungos, mas a organização procariota das células, a composição química da parede celular e a sua susceptibilidade aos vírus, colocam-nos definitivamente na classificação das bactérias. Algumas espécies têm flagelos, algumas são autotróficas e estritamente anaeróbias. São resistentes aos antibióticos

antifungos. Os esporos diferem dos endoesporos das bactérias na sua gênese e pela fraca resistência a altas temperaturas. O aparecimento de colônias superficiais é reduzido. Os actinomicetos são principalmente Gram positivos. Estão largamente distribuídos na natureza habitando o solo e participando na degradação da matéria orgânica. Este grupo de bactérias tem um grande interesse industrial na produção de antibióticos, vitaminas e na transformação dos ácidos orgânicos. Estão divididos nas seguintes famílias: Actinomyce-taceae, Mycobacteriaceae, Frankiaceae, Actinoplanaceae, Dermatophilaceae, Nocardiaceae, Streptomycetaceae, Micromonosporaceae.

### **Fungos - divisão Mycota**

Em contraste com as plantas verdes, os fungos são incapazes de assimilar CO<sub>2</sub> como fonte de carbono. Depois das bactérias os microfungos são os organismos mais importantes em biotecnologia e a micetologia constitui um grande campo de estudo, tendo já sido descritas 90000 espécies de fungos. Eles possuem um núcleo bem diferenciado e geralmente reproduzem-se sexuadamente ou assexuadamente, com a formação de esporos. Durante a fase vegetativa dos fungos filamentosos, os filamentos têm 10 a 50 µm de diâmetro, tornando-se muito maiores que as bactérias. As classes mais importantes são: Ascomycetos, a maior classe - ≈ 30% de todos os fungos; Basidiomycetos, o maior grupo - ≈ 30% dos microfungos usados na fermentação industrial; Deuteromycetos - fungos imperfeitos (Kratochvílová, 1981).

Os fungos e as bactérias servem-se de substratos semelhantes, fazendo com que os dois grupos sejam competitivos. Ambos conseguem usar substratos sólidos produzindo enzimas extracelulares hidrolisantes. Contudo, os fungos são menos afectados pelo teor em humidade do meio, podendo mesmo crescer em substratos secos absorvendo a humidade da atmosfera. Conseguem suportar uma larga gama de pH e geralmente têm uma menor necessidade de azoto do que as bactérias (Haug, 1980).

## 1.2 BIOQUÍMICA DO PROCESSO

O material compostável tem origem em tecidos outrora vivos, de plantas ou animais e durante o processo estes materiais são utilizados como nutrientes para os microorganismos. Os principais componentes da matéria orgânica animal e vegetal encontram-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Matéria orgânica animal e vegetal

Matéria Vegetal	Matéria animal
Celulose	Lípidos
Hemicelulose	Proteínas
Lenhina	Ácidos nucleicos
Lípidos	Amido
Proteínas	
Ácidos nucleicos	
Amido	

As proteínas são polímeros de aminoácidos, ligados entre si por ligações peptídicas, em cadeia não ramificada. A sua fórmula geral é  $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$ , e a massa varia entre dez mil e alguns milhões de unidades de massa molecular. As proteínas podem sofrer desnaturação (quebra das pontes de hidrogénio) em situações de valores de pH extremos e/ou temperaturas elevadas (acima de  $45^\circ\text{C}$ ) (Belitz, 1986).

A presença de azoto nas proteínas geralmente é usada como base de estimativa do teor de proteína num substrato orgânico. Existem vários métodos para estimar o teor de proteína e a sua escolha depende do grau de rigor e de precisão requeridos bem como dos meios disponíveis.

Os lípidos constituem um grupo heterogéneo de substâncias com uma propriedade comum, a insolubilidade em água e a solubilidade em solventes não polares. Podem ser divididos em lípidos simples, lípidos compostos e em derivados de lípidos. Dos lípidos simples fazem parte os óleos e gorduras que são ésteres de ácidos gordos e glicerol (também designados por glicerídeos) e as ceras que são ésteres de ácidos gordos e de álcoois lineares, com elevado peso molecular. Os lípidos compostos incluem fosfolípidos (ésteres de ácidos gordos e do ácido fosfórico e de compostos azotados) e sulfolípidos (estruturas pouco conhecidas que contém enxofre). Nos derivados de lípidos (produtos de hidrólise) podemos encontrar ácidos gordos, álcoois como o glicerol, esteróis, hidrocarbonetos, vitaminas pigmentos e compostos azotados.

A estimativa das gorduras envolve não a estimativa do verdadeiro teor de gorduras mas sim do teor em lípidos, isto é, dos compostos solúveis em solventes orgânicos não-polares, tais como: éter de petróleo ou éter dietílico. Existe uma vasta gama de métodos para estimativa de gorduras nos alimentos, sendo um dos mais generalizados a *extracção de Soxhlet*. Este é utilizado para variadas aplicações, apresentando grande rigor e reprodutibilidade e para o qual tem sido desenvolvido equipamento especializado.

Na natureza existem pequenas quantidades de monossacarídeos (glucose, frutose, galactose e ribose), quantidades substanciais de dissacarídeos (sacarose, lactose e maltose), também pequenas quantidades de oligossacarídeos (como dextrinas) que provém da degradação parcial de polissacarídeos e em grandes quantidades encontram-se os polissacarídeos como o amido, o glicogénio, a celulose, a hemicelulose e ainda pectina e agar.

Os hidratos de carbono podem ser classificados em várias categorias, baseadas em parte na sua natureza química e em parte na sua utilização pelos seres vivos, no entanto, o modo como essa classificação faz mais sentido é com base nos métodos analíticos escolhidos para estimar as várias fracções presentes nos compostos orgânicos. Assim, sob o ponto de vista nutricional, pode identificar-se duas grandes classes: hidratos de carbono disponíveis e hidratos de carbono não disponíveis; consoante são ou não são, respectivamente, susceptíveis de serem atacados pelas endo-enzimas do aparelho digestivo superior dos humanos. O amido, por exemplo é um polímero degradado enzimaticamente através da quebra das ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  e consequente formação de maltose. Os hidratos de carbono não disponíveis (ou fibra) geralmente contêm ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  que as endo-enzimas do aparelho digestivo não conseguem quebrar.

No processo de compostagem os microrganismos degradam as macromoléculas em monómeros que depois podem ser incorporados na biomassa microbológica, segundo o esquema apresentado na Tabela 1.2.

Na maioria das situações, cerca de 80% do material inicial é constituído por celulose, hemicelulose e lenhina, na proporção típica em que se encontra na matéria vegetal. Estima-se que a fixação do dióxido de carbono através da fotossíntese produz anualmente  $150 \times 10^9$  ton de biomassa seca. Quase metade deste material é celulose (28-50%) e os outros

componentes maioritários são as hemiceluloses (20-30%) e a lenhina (18-30%). Outros hidratos de carbono importantes mas minoritários na biomassa são o amido, a quitina e a pectina. (Martin, 1961).

Assim se compreende o especial interesse por estes polímeros e o seu comportamento na natureza.

Tabela 1.2 – Degradação da matéria orgânica

		Amónia ↑	→	Nitrato
Proteínas	→	Aminoácidos	→	Proteína celular
Lípidos	→	Ácidos gordos	→	Lípidos celulares e produção de energia
Ácidos nucleicos	→	Nucleotidos e bases	→	Ácidos nucleicos celulares
Amido	→	Açúcares simples	→	Polissacarídeos celulares e produção de energia
Celulose hemicelulose	→	Açúcares (monómeros e dímeros)	→	Polissacarídeos celulares e produção de energia
Lenhina	→	Derivados de fenol	→	<div style="text-align: center;">           Substâncias húmicas            ↑                      ↑            Polifenóis        →        Quinonas         </div>

## Amido

Encontra-se em grande abundância nos tecidos das plantas (tubérculos e cereais) e ocorre na forma de grânulos cuja forma e tamanho são uma característica de cada planta, determinada pela proporção dos constituintes amilase e amilopectina, que são dois polímeros de D-glucose unidos por ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$ . A amilase é um polímero linear que consiste em longas cadeias (500 a 2000 unidades de glucose), enquanto que a amilopectina é um polímero ramificado com algumas centenas de curtos ramos (25 unidades de glucose cada). É a proporção relativa destes constituintes que determina a viscosidade e o poder de gelatinização do amido. A hidrólise completa do amido, química ou enzimática, produz sómente unidades de glucose.

Os grânulos de amido não danificados são insolúveis em água fria devido à força das pontes de hidrogénio que ligam as cadeias, à medida que a temperatura aumenta ocorre

a quebra das pontes de hidrogénio entre a amilose e a amilopectina. O intervalo de temperatura em que ocorre este fenómeno denomina-se intervalo de temperatura de gelatinização e está compreendido entre 55 e 70°C. A dissolução completa ocorre para uma temperatura de 120°C. (Martin,1961)

## **Celulose**

A celulose é o constituinte carbonáceo predominante das plantas superiores e provavelmente o componente orgânico mais abundante na natureza e o maioritário dos recursos renováveis disponíveis na Terra. A celulose é também o principal componente estrutural em todas as células das plantas desde as algas às árvores. Estima-se que a quantidade de celulose formada na biosfera é de  $10^{11}$  ton/ano. Cada molécula de celulose é uma longa cadeia não ramificada de subunidades de glucose-D e com um peso molecular que vai dos 50 mil ao milhão de u.m.a.. Neste homopolímero as unidades de D-glucose ligam-se entre si por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$ , que conduz a uma estrutura ordenada em fita, mantida por ligações de hidrogénio intra e intermoleculares que conferem estabilidade e a característica insolubilidade e força das microfibras da celulose (Bailey 1977).

A celulose não ocorre pura na natureza, está sempre associada com vários polisacarídeos, tais como o amido, a pectina, a lenhina e uma variedade de hemiceluloses, bem como a outras substâncias. Esta mesma interacção ocorre nos processos de degradação dos diferentes constituintes da biomassa o que torna a degradação microbiológica da celulose um processo complexo. Na natureza, a degradação da celulose é quase exclusiva dos processos microbiológicos e são abundantes os microorganismos que a degradam, distribuindo-se pelos grupos de bactérias e fungos, aeróbios e anaeróbios, incluindo os que conseguem sobreviver em condições extremas de temperatura e pH.

Aparentemente, a degradação microbiológica da celulose ocorre com eficiência, pois muito pouca celulose ou produtos resultantes da sua hidrólise se acumulam na natureza. O processo é inicializado por microorganismos celulolíticos, considerados “microorganismos primários” (fungos ou bactérias). Os produtos iniciais da degradação são a celobiose e a glucose. Estes açúcares são utilizados pelos microorganismos primários, por um lado, para a constituição de material celular, por outro lado, no metabolismo para produção de energia e para o crescimento celular e manutenção. Num ambiente natural, os microorganismos primários aparecem associados a uma população

de microorganismos muito diversa, incapaz de hidrolisar a celulose mas que usa a celobiose, a glucose e outros açúcares livres, como fonte de energia. Esta população que depende dos microorganismos primários para o fornecimento de açúcares livres, é formada pelos “microorganismos secundários”. Embora os microorganismos secundários dependam dos microorganismos primários, eles também os ajudam removendo os açúcares livres que normalmente são inibidores (principalmente a celobiose) da degradação da celulose. Assim, esta “simbiose” promove a degradação da celulose. (Ljungdahl, 1985)

### **Hemicelulose**

Conjunto de polissacarídeos de relativo baixo peso molecular e consequente maior solubilidade.

Os polissacarídeos denominados hemiceluloses são os segundos maiores constituintes estruturais das plantas, logo a seguir à celulose e englobam todos os polissacarídeos que fazem parte das paredes celulares das plantas superiores com excepção da celulose e da pectina. Estes polímeros são constituídos por açúcares simples ou ácidos urónicos ligados entre si e formando uma grande molécula. Dividem-se em duas categorias:

- homoglicanos - geralmente não são maioritários, contêm um só tipo de monossacarídeo, tipicamente unidades de xilose, manose ou galactose, dando origem a xilano, manano ou galactano;
- heteroglicanos - geralmente mais abundantes, são formados por mais que um tipo de monossacarídeo ou ácido urónico coexistindo numa só molécula.

A estrutura destes polímeros geralmente é complexa, contendo 50 a 200 unidades de açúcar numa cadeia ramificada e ordenada formada por: pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glucose e galactose) e ácidos urónicos (ácido glucurónico e ácido galacturónico).

A decomposição da hemicelulose dum resíduo vegetal no solo ocorre rapidamente durante uma fase inicial mas depois torna-se mais lenta. Provavelmente este facto é resultado da heterogeneidade da hemicelulose, no entanto pode também atribuir-se à própria síntese de polissacarídeos por parte dos microorganismos e que reflete uma degradação aparentemente mais lenta.

Quando as hemiceluloses são degradadas o carbono é convertido em CO<sub>2</sub> e células microbiológicas, mas ao mesmo tempo os microorganismos sintetizam novos polissacarídeos contendo glucose e manose. Por outro lado estes novos polissacarídeos também estão sujeitos a ataque biológico e são convertidos noutros constituintes celulares, bem como em complexos aromáticos constituintes do humus.

A degradação das hemiceluloses é favorecida pelo aumento de temperatura (dos 30° aos 60°C), bem como pela presença de oxigénio e de nutrientes inorgânicos, principalmente azoto. Vários fungos bactérias e actinomicetos conseguem decompor hemiceluloses em cultura pura, usando-as como única fonte de carbono e energia. (Martin, 1961)

### **Lenhina**

A lenhina é um polímero que se encontra nas plantas superiores fazendo parte da parede celular. Está intimamente intercalada com a hemicelulose formando uma matriz que contorna as ordenadas microfibras da celulose. A lenhina é o composto aromático mais abundante na natureza e está entre os mais recalcitrantes produtos naturais conhecidos. A sua biodegradação é de grande interesse para os microbiologistas, devido à sua importância global no ciclo do carbono e porque representa uma das mais abundantes fontes renováveis para a produção de químicos industriais (Leisinger, 1986), pois a sua decomposição em unidades de baixo peso molecular leva à formação de um grande número de ácidos phenoxy, alcoóis, fenóis e quinonas. A proporção dos fragmentos estruturais da lenhina depende da sua origem. (Orlov, 1995)

A lenhina resiste ao decaimento biológico porque: i) as suas moléculas são insolúveis, demasiadamente grandes para atravessar as paredes celulares e heterogéneas demais para poderem ser degradadas por enzimas específicas; ii) muitos dos produtos de decomposição da lenhina são também difíceis de degradar ou tóxicos; iii) a razão C/N é muito elevada. Por outro lado, em ambiente aquático, a diluição das enzimas impede a degradação da lenhina, e, em condições anóxicas a sua degradação é biologicamente difícil pois a estrutura molecular da lenhina é tal que requer oxigénio para que ocorra degradação.

Os basidiomicetos (cogumelos e outros fungos) são os principais organismos degradadores da lenhina, mas para níveis de oxigénio superiores a 5%, aumentando a sua actividade lenhinolítica para valores de 40-60% de oxigénio. Alguns ascomicetos (fungos e bactérias também segregam enzimas linholíticas. (Robinson, 1990)



### **1.3 PARÂMETROS DE CONTROLE DA COMPOSTAGEM**

A preocupação na compostagem em larga escala, está no controle do processo, de modo a minimizar as emissões para o ambiente e conseguir uma rápida produção de composto de qualidade. Assim, é importante identificar os factores limitantes da taxa de decomposição e determinar o modo como interferem no controle do processo de compostagem. Encontram-se parâmetros diversos consoante o ambiente considerado.

#### **1.3.1 AMBIENTE BIOLÓGICO**

A compostagem é um processo dinâmico que representa a actividade combinada de uma vasta sucessão de populações de bactérias e fungos, associada a uma sucessão de habitats, uns desaparecendo e outros aparecendo lentamente, como resultado de uma modificação contínua da temperatura e do substrato.

As alterações do substrato são devidas à progressiva actividade bacteriana de degradação dos compostos orgânicos complexos em compostos cada vez mais simples. A temperatura aumenta proporcionalmente com a actividade biológica por isso as condições mesófilas são rapidamente substituídas pelas termófilas. Como este processo é dinâmico e qualquer grupo individual de organismos pode sobreviver numa larga gama de condições ambientais, uma população começa a emergir quando outra está no seu auge e uma outra está a desaparecer (Golueke, 1953).

Cada grupo microbiológico atinge o seu pico populacional quando as condições ambientais lhe são inteiramente favoráveis. Alguns microorganismos conseguem obter os seus nutrientes essenciais a partir das moléculas complexas, outros só conseguem assimilar compostos simples, enquanto outros ainda são sensíveis à presença de compostos inorgânicos ou orgânicos. A barreira nutricional que controla a sucessão dos grupos microbiológicos é devida à complexidade dos compostos. Certos grupos não aparecem enquanto os compostos não são parcialmente degradados por outros microorganismos que façam com que os nutrientes fiquem disponíveis. A população microbiológica cresce a uma taxa proporcional à disponibilidade de nutrientes (Singley, 1982).

As populações microbiológicas determinam a velocidade a que se dá o processo de compostagem e a qualidade do produto final. A sua actividade depende dos nutrientes disponíveis e dos parâmetros físicos do meio circundante.

Os fungos e actinomicetos são de grande importância na compostagem especialmente na fase final do processo, apesar de serem as bactérias que predominam durante a fase termófila. A razão desta predominância ainda não é clara, mas certamente que envolve interacções entre temperatura, pH, humidade, concentração de oxigénio, fontes disponíveis de carbono e as inerentes taxas máximas de proliferação (Strom, 1985.b).

### **A utilização de inóculo/semente na compostagem**

Um inóculo é descrito como uma mistura de várias culturas puras, produzidas em laboratório e especializadas na decomposição da matéria orgânica e na fixação do azoto. No entanto existem outros tipos de inóculos constituídos por "sistemas enzimáticos", "hormonas", "organismos vivos preservados", "bio-catalizadores", etc (Golueke, 1977).

A utilização de inóculos à base de enzimas no processo de compostagem torna-se impraticável, devido ao vasto número de enzimas envolvidas, bem como à dificuldade e despesa que acarreta o isolamento e síntese dessas enzimas. Por outro lado, se os microorganismos estiverem presentes num determinado resíduo, a adição de enzimas torna-se desnecessária, pois uma parte essencial da actividade microbiológica é a síntese rápida e eficaz de todas as enzimas necessárias no processo de compostagem. Contudo, pode haver casos em que a adição de certas enzimas não sintetizadas pelas populações microbiológicas residentes pode ser benéfica, como por exemplo a adição de enzimas especializadas na quebra de ligações das moléculas refractárias (Golueke, 1989).

A utilização de um inóculo microbiológico permite fornecer uma abundante fauna microbilógica especialmente desenvolvida para quebrar as complexas ligações dum resíduo específico, facilitando o processo e assegurando uma mais completa degradação dos componentes biodegradáveis e refractários do resíduo. Com a adição do inóculo consegue-se: fornecer um tipo essencial de micróbios ainda não presentes no resíduo bruto, aumentar uma determinada população microbiológica adequada e introduzir um ou vários tipos de micróbios mais eficientes do que os indígenas (Golueke, 1989).

Quando se fala em inóculo microbiológico, devem distinguir-se dois conceitos: "inoculação" e "inoculação em massa". O primeiro é usado em microbiologia e significa uma adição mínima de microorganismos provenientes de uma cultura pura. O segundo é usado pelos engenheiros sanitaristas e significa a adição de uma grande quantidade de material inoculante, relativamente à massa ou volume de inoculado. As considerações que se podem tecer sobre a "inoculação" ou a "inoculação em massa", serão as mesmas, desde que a magnitude da massa inoculante não seja tal que afecte as características físicas e químicas do material que recebe a massa de inóculo. Em muitos dos casos de compostagem, pratica-se a "inoculação em massa" que é genericamente designada por adição de inóculo ou semente e que se aplica nos sistemas "batch" e nos sistemas contínuos, através da reciclagem. A inoculação por meio de reciclagem traz algumas vantagens, nomeadamente:

- minimizar ou eliminar o período de latência, reduzindo as necessidades em equipamento e os gastos operatórios;
- beneficiar a composição e/ou propriedades do resíduo inicial em termos de textura física, quando se pratica a inoculação com material já processado;
- duplicar os benefícios do inóculo, no caso de se usar reciclagem, se no início já tiver sido adicionado um determinado inóculo, pois esta já contém uma massa representativa dos grupos introduzidos inicialmente (Golueke, 1989).

Na compostagem de resíduos orgânicos não estéreis a adição de inóculo poderá ser supérflua pois se as condições ambientais forem satisfatórias, as populações nativas prevalecerão sobre o inóculo, principalmente se estas estiverem presentes em grande número (Golueke, 1953, Nakasaki, 1985.c). Nestes casos, o número de bactérias raramente é um factor limitante e, para otimizar o processo, a alternativa ao uso de inóculos e à engenharia genética reside no controle dos parâmetros físico-químicos disponíveis, que permitem controlar um reactor biológico, seleccionando o tipo de populações naturais desejadas. Isto é, dada a diversidade de populações naturais, é possível manipular o ambiente do reactor maximizando a taxa de degradação dos compostos orgânicos (Golueke, 1989).

A compostagem pode ser acelerada tanto na fase mesófila como na fase térmofila, através da adição de semente. Como a baixas temperaturas a taxa de multiplicação dos microorganismos é baixa, a adição de semente torna-se bastante importante, pois ajuda a acelerar o processo (Nakasaki, 1988).

Um outro exemplo em que a inoculação de um substrato se mostra vantajosa, é o caso da compostagem de resíduos agrícolas ricos em componentes celulósicos e que possuem uma elevada razão C:N. Experiências efectuadas por Matthur et al (1986) revelaram que o processo pode ser acelerado quer pela adição de fungos mesófilos celulolíticos - *Aspergillus niger* - quer pela adição de microorganismos fixadores de azoto - *Azotobacter* - e microorganismos solubilizadores de fosfato, juntamente com rocha fosfatada. Neste caso a inoculação não só reduz o tempo de compostagem como conduz à obtenção de um produto de melhor qualidade devido ao maior teor húmico final.

Nos casos da compostagem de resíduos orgânicos especiais, em que estes se apresentam estéreis ou de composição completamente homogénea, de tal modo que a população bacteriana é incapaz de se desenvolver com suficiente rapidez, a inoculação será importante para o processo. Nestes casos existe um período de latência longo, que pode ser evitado complementando a população inicial com um inóculo (Golueke, 1977).

### **1.3.2 AMBIENTE QUÍMICO**

#### **Nutrientes / Razão C:N**

Para manter a reprodução e assegurar as funções metabólicas, todos os organismos necessitam de uma quantidade mínima de todos os elementos, a partir dos quais é composta a sua matéria celular - macronutrientes. Adicionalmente, necessitam de uma quantidade mínima de certos elementos que entram na actividade metabólica como fonte energética ou como constituintes das enzimas e que não contribuem necessariamente para o aumento da massa dos organismos - micronutrientes.

Na compostagem, um dos mais importantes balanços de macronutrientes é a razão mássica carbono-azoto (razão C:N); o carbono é a fonte de energia e o azoto é necessário na síntese do protoplasma. Como parte do carbono é perdido na forma de CO<sub>2</sub> e como este está presente no material celular em concentrações bastante mais elevadas do que o azoto, as quantidades de carbono necessárias são sempre consideravelmente superiores às do azoto (Golueke, 1977).

A razão C:N para as células microbiológicas é cerca de 10, o que teóricamente seria o valor adequado da razão C:N para o metabolismo celular; no entanto, valores assim baixos conduzem à perda do azoto através da volatilização de amónia, especialmente em situações de pH e temperaturas elevados, arejamento forçado e/ou remeximento. Assim, tem-se verificado que o valor óptimo para a razão C:N no material inicial é cerca de 25 (Golueke, 1977).

Razões C:N menores que 25 retardam a decomposição e favorecem a perda de azoto. Se a razão inicial de C:N for superior a 35 os microorganismos passam por diferentes ciclos de vida, oxidando o excesso de carbono até ser atingida uma razão C:N adequada para o seu metabolismo. Contudo, o limite superior da razão depende do grau de disponibilidade do carbono, ou seja, se o carbono estiver presente numa forma altamente resistente ao ataque bacteriológico ele será de pouca utilidade e o valor adequado da razão C:N poderá ser superior (Golueke, 1977).

Apesar da maioria dos resíduos orgânicos possuir uma razão C:N elevada, é sempre possível fazer uma correcção do material com aditivos ou resíduos ricos em azoto, de modo a favorecer o processo de compostagem (Bertoldi, 1983).

Quando um composto é para ser utilizado no melhoramento do crescimento das plantas, a quantidade de N, P e K presente no composto é bastante importante. Destes três nutrientes o azoto é talvez o mais crítico por ser o mais susceptível de se perder durante o processo. O conteúdo em azoto geralmente baixa durante a compostagem, a maioria das vezes através da volatilização da amónia. Esta perda ocorre em termos de valores absolutos, pois em termos de fracção mássica verifica-se um aumento, devido à mineralização da matéria orgânica e consequente libertação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, de modo que se pode observar um decréscimo na razão C:N ao longo do processo. Apesar da perda de azoto através da volatilização da amónia, ocorre mais tarde uma recuperação parcial devido à actividade das bactérias fixadoras de azoto. A fixação biológica de azoto é inibida pela presença de amónia e por elevadas temperaturas, por isso ela ocorre na fase final da compostagem quando as temperaturas são moderadas (abaixo dos 50°C) e o oxigénio existe em quantidades adequadas (Sikora, 1983).

O máximo de libertação da amónia ocorre após o máximo de libertação de CO<sub>2</sub>, podendo-se apontar algumas razões para este facto:

- . a amónia em excesso é acumulada durante a rápida degradação da matéria orgânica e libertada quando é excedido o nível de solubilidade para o valor de pH do sistema;
- . a utilização biológica da amónia é menor;
- . a acumulação de amónia pode ter um efeito inibidor nos microorganismos (Sikora, 1983).

As condições ambientais que favorecem a retenção de azoto no composto são muitas vezes opostas às necessárias para uma adequada estabilização da matéria orgânica e destruição dos microorganismos patogénicos. Assim, para um sistema particular de compostagem, a escolha das condições operacionais óptimas dependerá dum balanço dos méritos relativos de cada um desses conjuntos de condições (Bishop, 1983).

## **pH**

Pode-se dizer que todo o material com valores de pH numa larga gama (de 3 a 11) pode ser compostado; contudo os valores óptimos situam-se entre 5.5 e 8 (Bertoldi, 1983).

O pH pode afectar fortemente o tipo e a actividade da microflora presente. Valores de pH muito elevado, cerca de 10, provocam a existência de um período de latência bastante grande (da ordem de alguns dias). Valores de pH abaixo de cerca de 5.5 não evitam que o processo arranque, mas fazem com que o aumento de temperatura seja mais lento pois, de certo modo, inibem o crescimento das bactérias e actinomicetos termófilos (Nakasaki, 1985.e).

Enquanto as bactérias preferem um pH próximo do neutro (6 - 7,5), os fungos desenvolvem-se melhor num ambiente levemente ácido (Bertoldi, 1983). Genéricamente pode-se dizer que os fungos toleram uma gama mais larga de pH do que as bactérias; de facto o nível superior de pH para muitos fungos é função da remoção dos nutrientes essenciais do meio de crescimento e não do pH só por si (Golueke, 1977).

Geralmente o pH começa a descer no início do processo de compostagem como consequência da actividade das bactérias formadoras de ácidos que, ao hidrolisarem os materiais orgânicos complexos, originam ácidos orgânicos intermédios. Após algum tempo, o pH volta a subir até que o material se torna alcalino. Na prática não é muito fácil alterar o nível de pH dum sistema em compostagem; as razões prendem-se com questões económicas e de conservação do azoto no material em compostagem (Bertoldi, 1983).

### 1.3.3 AMBIENTE FÍSICO

Uma aplicação racional do processo de compostagem envolve o controle dos parâmetros relacionados com a libertação de calor por acção microbológica: temperatura, humidade e arejamento.

#### **Temperatura**

A compostagem é o resultado das acções da comunidade de microorganismos que convertem a matéria facilmente degradável em formas mais estáveis, compostos húmicos e produtos inorgânicos (essencialmente dióxido de carbono e água) verificando-se libertação de calor como resultado do metabolismo aeróbio. Os microorganismos também incorporam alguma da matéria orgânica como novo material celular, de modo a poderem crescer e subdividirem-se. As condições físicas e químicas do ambiente que circunda os microorganismos estão em constante modificação, principalmente como resultado da acumulação dos próprios produtos metabólicos, incluindo o calor. Essas mesmas condições ambientais podem então afectar grandemente a sua capacidade para crescer, metabolizar e sobreviver (McKinley, 1985.a).

Inicialmente, o material orgânico está todo à temperatura ambiente mas, criadas as condições propícias, os microorganismos multiplicam-se na massa em compostagem e ocorre um rápido aquecimento. Neste processo autotérmico a temperatura atinge cerca de 45°C permanecendo posteriormente mais ou menos constante - fase mesófila - período de intenso crescimento e multiplicação microbológica. Seguidamente, verifica-se novo aumento de temperatura, que estabiliza mais ou menos a 60 °C - fase termófila - após a qual ocorre o lento arrefecimento do material.

Durante a fase termófila pode ocorrer um excesso de produção de calor que se não for removido faz com que sejam atingidas temperaturas superiores a 60°C, causando a autoinibição do sistema de compostagem. Assim, a temperatura é um parâmetro crítico; pequenas variações podem afectar a actividade microbológica e a biomassa muito mais dramaticamente do que pequenas variações noutros parâmetros, como o conteúdo em voláteis, a humidade, o pH, e a razão C:N (McKinley, 1985.b)

O controle da temperatura evita o efeito depressivo associado a temperaturas excessivamente elevadas, que inibem o crescimento da maioria dos microorganismos resultando num consequente abrandamento da taxa de degradação da matéria orgânica e de remoção da humidade (Finstein, 1980).

Por outro lado, as temperaturas termófilas, características do processo de compostagem, actuam como um forte agente de pasteurização; a maior parte das formas patogénicas são rapidamente eliminadas por efeito directo do calor sobre os constituintes vitais, tais como DNA e proteínas. Adicionalmente verifica-se o efeito antagónico resultante do crescimento activo da população microbiológica durante a compostagem e que leva à posterior eliminação dos patogénicos. Existe evidência de que as substâncias capazes de proteger alguns vírus da inativação pelo calor ficam parcial ou completamente sem efeito durante a compostagem. No entanto é preciso ter cuidado com o crescimento de patogénicos não necessariamente presentes no resíduo; é o caso do fungo Aspergillus fumigatus, cujos esporos são agentes infecciosos e causadores de alergias, atacando os pulmões. É possível controlar o seu crescimento através do controle da humidade do material em compostagem (Finstein, 1980).

O parâmetro temperatura é frequentemente usado para controlar a eficiência do processo de compostagem e tem sido a chave dos factores ambientais que afectam a actividade biológica. Em geral, para cada grupo de organismos existe uma temperatura ambiente óptima e qualquer desvio desse valor manifesta-se por um declínio no crescimento e na actividade do organismo (Golueke, 1977).

Para os proponentes da compostagem mesófila (dos 15°C aos 40° ou 45°C), as bactérias mesófilas são mais eficientes do que as termófilas e a compostagem é mais rápida quando em condições mesófilas. Para os proponentes da compostagem termofílica (dos 40° ou 45°C aos 70°C) a grande vantagem reside no facto de ser possível eliminar os microorganismos patogénicos quando a compostagem decorre a temperaturas elevadas. Esta é provavelmente a razão porque os sistemas modernos de compostagem envolvem condições termófilas pelo menos num estadio do processo (Golueke, 1977), sendo necessário manter o material durante três dias a 55°C como critério de desinfeção (Stentiford, 1985.a). É natural que exista alguma controvérsia quanto às condições térmicas que optimizam a compostagem, pois diferentes materiais orgânicos revelam diferentes susceptibilidades ao ataque biológico, sendo correspondentemente mais ou menos



propensos à geração de calor (Finstein, 1986). De qualquer forma, todos estão em acordo de que a temperatura operacional terá que ser pelo menos superior a 35°C (Golueke, 1977)

A temperatura ótima para o processo de compostagem é uma integração, ou melhor, é um compromisso entre as temperaturas ótimas para as várias formas de microorganismos envolvidos no processo, e a não ser que se use para a compostagem um reactor fortemente agitado, nunca se consegue uma temperatura uniforme em toda a massa do material e em qualquer momento (Golueke, 1977).

Quando as temperaturas excedem a temperatura de crescimento ótima de um organismo, este rapidamente entra em forte situação de stress. Embora os microorganismos termófilos se adaptem ótimamente de modo a crescerem sob temperaturas superiores a 55° - 60°C, fazem-no à custa do sacrifício de alguma eficiência metabólica (McKinley, 1985.b).

À medida que as temperaturas excedem 55°C a velocidade reaccional decai abruptamente e torna-se negligenciável para temperaturas superiores a 70°C. A temperaturas acima de 65°C a maioria das espécies começa a perder a sua forma vegetativa e a assumir a forma de esporo, na qual pouca actividade ocorre. As espécies não formadoras de esporos, simplesmente morrem. Embora um número reduzido de espécies ainda apresente actividade metabólica acima de 70°C, não há dúvida que a sua contribuição é insignificante para a velocidade global do processo (Golueke, 1977). Essas poucas espécies são algumas bactérias formadoras de esporos: Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, Clostridium sp. e a bactéria não formadora de esporos, gran-negativa e aeróbia género Thermus (Bertoldi, 1983).

Das bactérias mesófilas formadoras de esporos, 60% consegue permanecer na forma vegetativa quando a temperatura se eleva a 60°C, os restantes 40% formam esporos. No entanto, a termotolerância de 60% das bactérias mesófilas é conseguida à custa da formação de colónias no material em compostagem; contudo essas colónias têm uma actividade praticamente nula (Nakasaki, 1985.b).

Nakasaki et al (1985.d) realizaram diferentes ensaios de compostagem em condições isotérmicas controladas a 50, 60 e 70°C, usando lamas resultantes do tratamento de efluentes domésticos, com e sem semente, tendo verificado que:

- um mesmo grau de conversão é mais rapidamente atingido nos ensaios a 60°C;
- a taxa específica de produção de CO<sub>2</sub> (taxa de produção de CO<sub>2</sub> por célula) atinge o valor maior a 70°C, embora o número de células viáveis seja menor do que a 50 e a 60°C;
- a temperatura ótima deverá ser a que produz uma taxa máxima de produção de CO<sub>2</sub>, conduzindo a um determinado grau de conversão o mais rapidamente possível, o que acontece para temperaturas de 60°C;
- só nos ensaios à temperatura de 50°C é que se verifica a influência da utilização de inóculo.

A diversidade de espécies não está geralmente relacionada com a produtividade biológica, mas sim com a estabilidade da comunidade biológica. Esta é uma razão pela qual é desejável ter diversidade de espécies na compostagem. Outra razão prende-se com o facto de que para a degradação do maior número possível dos vários componentes orgânicos de um resíduo ser necessária uma população metabolicamente versátil, o que na prática equivale a uma comunidade diversificada (Strom, 1985.a). Isto torna-se importante no caso de resíduos de composição heterogênea, em que a decomposição é favorecida pela diversidade microbiológica, conseguida na zona dos 55°C (Sikora, 1983). Para temperaturas de compostagem superiores a 60°C resulta um efeito brusco na redução da diversidade das espécies. Na compostagem termófila em contínuo a temperatura máxima deverá ser de 60°C, para manter a diversidade de espécies desejável à estabilidade populacional e versatilidade metabólica (Strom, 1985.a).

É impossível dissociar os efeitos da temperatura, da evolução e actividade microbiológica.

Nakasaki et al (1985.a) ensaiou a compostagem de lamas resultantes do tratamento de efluentes domésticos por um processo autotérmico, estabelecendo um patamar para a temperatura aos 60°C durante o máximo de tempo possível através do controle do fluxo de arejamento; isso permitiu fazer importantes observações:

- a 60°C, a presença de fungos e actinomicetos mesófilos é mínima;
- a variação do número de bactérias mesófilas é pequena e, embora elas estejam presentes em grande número, a sua actividade respiratória a 60°C é desprezável;
- a quantidade de bactérias e actinomicetos termófilos tem uma grande variação, atingindo um número apreciável aos 60°C, devendo-se a sobrevivência às suas propriedades termotolerantes;

- existem dois máximos para a taxa de produção de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo tendo sido estimado que na primeira fase da temperatura constante a 60°C, a produção de CO<sub>2</sub> é atribuída principalmente às bactérias termófilas e só mais tarde, é que é consequência da actividade dos actinomicetos termófilos;
- aumentando a taxa de inoculação no material em compostagem os dois máximos da taxa de produção de CO<sub>2</sub> aproximam-se um do outro e a contribuição dos actinomicetos termófilos torna-se mais pronunciada.

Nakasaki et al (1985.a) concluiu que quando um processo de compostagem autotérmico atinge os 60°C e é forçado a manter-se nesse patamar, podem detectar-se dois máximos de produção de CO<sub>2</sub>, estando o primeiro associado à actividade das bactérias termófilas e o segundo à actividade dos actinomicetos termófilos. Os actinomicetos termófilos desenvolvem-se mais lentamente do que a maioria das bactérias e fungos e para elevados níveis de nutrientes exercem fraca competição. No entanto como são mais tolerantes a elevadas temperaturas tornam-se mais activos na parte final da fase termófila, quando as bactérias entram em declínio por falta de nutrientes e pelo stress criado pela elevada temperatura. Concluiu ainda que os fungos raramente são encontrados em fases termófilas com temperaturas da ordem dos 60°C, pois a temperatura óptima para o seu crescimento termófilo situa-se entre os 45° a 50°C, e que a contribuição dos actinomicetos para o processo de compostagem é fortemente dependente da taxa de inoculação (Nakasaki, 1985.a).

O fungo Aspergillus fumigatus tem um interesse especial devido à sua actividade celulolítica. Este fungo e os géneros de actinomicetos Streptomyces e Thermoactinomyces estão vulgarmente presentes nos materiais em compostagem. Das bactérias não formadoras de esporos encontram-se espécies dos géneros Pseudomonas e Arthrobacter mas só em material a temperaturas inferiores a 50°C. As espécies do género Bacillus encontram-se nos materiais em compostagem termófila, sendo muitas vezes este género o componente maioritário da microfauna (Strom, 1985.b).

O meio afecta o crescimento dos actinomicetos termófilos de modo diferenciado e a diferentes temperaturas. É natural pensar que quando crescem a temperaturas próximo do seu máximo percam certas funções particulares, como por exemplo, a capacidade para hidrolisar o amido (Strom, 1985.a).

Controlando a temperatura de compostagem, mantendo-a no valor óptimo, é útil não só por reduzir o tempo necessário à reacção, mas também por remover eficientemente a água do sólido em degradação (Bach, 1987).

## **Humidade**

Os microorganismos só podem assimilar nutrientes através das suas paredes celulares semi-permeáveis quando estes se encontram na forma dissolvida. Assim, para que seja possível a actividade metabólica, é necessário que o meio de crescimento possua uma certa humidade, de modo que o material biológico permaneça coberto por um filme de água (Bidlingmaier, 1985).

O teor óptimo em humidade para a compostagem seria, teóricamente de 100%; contudo, o valor prático é menor, sendo função da capacidade de arejamento do equipamento durante o processo e da natureza estrutural do material a ser compostado. Isto porque o oxigénio é fornecido aos microorganismos pela circulação de ar através dos espaços entre as partículas. Se os interstícios forem cheios com água o ar é removido e deixa de haver oxigénio disponível para os microorganismos. Como resultado, a massa de resíduos torna-se anaeróbia, o processo de compostagem é retardado e geram-se maus cheiros. O tamanho dos interstícios é determinado pelo tamanho das partículas do material e a sua estabilidade é determinada pela capacidade de resistirem à compactação e consequente colmatação dos interstícios (Golueke, 1977).

O teor óptimo em humidade dum material a compostar deverá então ser o valor máximo admissível, que é variável, dependendo essencialmente do estado físico e do tamanho das partículas, situando-se na gama dos 50 a 60% (Golueke, 1977).

O teor mínimo de humidade para o qual ainda existe actividade microbiológica é de 12 a 15%. Quanto mais o teor em humidade numa massa em compostagem se aproxima deste valor mais lento será o processo. A humidade torna-se um factor limitante quando desce para valores de 45 a 50% (Golueke, 1977).

A humidade é um parâmetro perfeitamente controlável e possível de descrever durante a reacção, através da análise do balanço térmico (Bach, 1987). Se o teor em humidade do resíduo a compostar for inferior ao valor óptimo, a correcção pode efectuar-se por simples

irrigação do material com água, ou misturando um outro resíduo orgânico de elevado teor em humidade; disto é exemplo a co-compostagem de resíduos sólidos domésticos, de baixo teor em humidade, com lamas resultantes do tratamento de efluentes domésticos, com elevado teor em humidade (Stentiford, 1985.b).

Se o teor em humidade do resíduo a compostar for superior ao valor máximo admissível, várias opções se podem tomar para ajustar este parâmetro:

- reciclar material já compostado e seco;
- adicionar um resíduo absorvente, com ou sem reciclagem de material compostado;
- adicionar um agente "bulking" para fornecer estrutura e porosidade ao material;
- providenciar uma agitação constante através de equipamento mecânico, e
- secar o material ao ar ou em estufa, antes de compostar (Haug, 1980).

A humidade é um parâmetro fundamental não só no processo de compostagem mas também na qualidade do produto final. Um composto seco é mais fácil de manusear, não desenvolve maus cheiros quando armazenado; a secagem é assim um passo essencial no condicionamento ou utilização do composto, se se tiver em vista uma boa armazenagem e comercialização (Golueke, 1987).

A humidade e o arejamento estão perfeitamente interrelacionados em termos de remoção do ar dos interstícios pela água, levando à compactação e diminuição da estabilidade da estrutura do material (Bertoldi, 1983).

### **Arejamento** (Oxigenação, secagem, arrefecimento)

O arejamento é necessário durante a compostagem aeróbia por três importantes razões:

- 1º - fornecer o oxigénio necessário à actividade biológica;
- 2º - remover humidade da massa em compostagem;
- 3º - remover calor evitando assim temperaturas excessivas.

É necessário fornecer ar a qualquer material em compostagem para assegurar o oxigénio necessário à decomposição orgânica sem que este se torne um factor limitante. A necessidade em oxigénio estequiométrico para a oxidação dos compostos orgânicos pode ser determinada a partir da composição química dos sólidos orgânicos e do seu grau de degradação durante a compostagem, variando entre  $1.0 \text{ g(O}_2\text{)/g(SV)}$  para resíduos

altamente oxigenados, tais como a celulose, até 4.0 g(O<sub>2</sub>)/g(SV) para hidrocarbonetos saturados (Haug, 1980).

Durante a compostagem a temperatura e o consumo microbiológico de oxigénio estão intimamente relacionados. Num sistema autotérmico o consumo máximo de oxigénio ocorre para o máximo de actividade microbiológica, entre os 30° e 55°C de temperatura (Haug, 1980).

Em qualquer sistema prático de compostagem é necessário fornecer um excesso de ar relativamente às necessidades estequiométricas, para assegurar condições completamente aeróbias, o que geralmente é avaliado em termos de concentrações de oxigénio nos gases de exaustão ou nos macroporos interesticiais. No contexto da compostagem os macroporos podem ser definidos como os espaços vazios entre as partículas ou agregados de substrato, enquanto os microporos podem ser definidos como os espaços vazios dentro das partículas ou agregados. Assim, a concentração de oxigénio residual que se deve manter nos gases de exaustão, ou nos macroporos, tem de ser suficiente para assegurar a difusão do oxigénio até aos microporos (Finstein, 1986).

O ar fornecido à mistura em compostagem é aquecido por esta, e como a quantidade de vapor de água contido no ar saturado aumenta exponencialmente com o aumento de temperatura os gases aquecidos na massa em compostagem podem remover quantidades apreciáveis de vapor de água ao composto, mesmo que o ar ambiente possua uma humidade relativa elevada. O ar que abandona o material húmido em compostagem pode considerar-se como estando saturado e à temperatura desse material. Se a diferença de temperatura entre o ar de entrada e o ar de saída for superior a 25°C, a humidade relativa do ar de entrada tem um efeito reduzido na remoção da humidade total.

Obviamente a oxigenação e a secagem estão relacionadas, pois ambos dependem da quantidade de ar fornecido; contudo, o ar necessário para satisfazer ambos os processos pode ser significativamente diferente e em alguns casos pode ser difícil satisfazê-los simultaneamente. Dum modo geral, a quantidade de ar necessária para a secagem é bastante maior do que a necessária para a oxidação biológica, sendo fortemente influenciada pelo teor em humidade dos resíduos e pela temperatura do ar à saída. Se for fornecido demasiado ar ao material em compostagem pode correr-se o risco de este arrefecer e a temperatura do ar à saída baixar, diminuindo a amplitude térmica, de modo

que a quantidade de ar necessário para a secagem passa a ser cada vez maior (Haug, 1980).

A velocidade de reacção bioquímica geralmente aumenta exponencialmente com a temperatura, mas durante o processo de compostagem a temperatura pode atingir valores tais que causem o colapso térmico. Para manter a temperatura do processo numa gama óptima para a população microbológica o fornecimento de ar pode ser aumentado, incrementando assim a taxa de remoção de calor.

O calor libertado pela decomposição da matéria orgânica não só eleva a temperatura do ar seco e do vapor de água da corrente de arejamento até à temperatura de saída, como fornece o calor latente de vaporização e aquece a água evaporada da massa em compostagem até à temperatura dos gases de saída. A sua remoção é efectuada principalmente pela corrente gasosa húmida e quente que abandona o sistema, sendo insignificantes os efeitos da radiação e da condução. Durante o arejamento cerca de 90% do calor é removido por via do mecanismo de vaporização e o restante na forma de calor sensível (Finstein, 1986).

Dum modo geral a quantidade de ar necessário para a remoção de calor é superior à necessária para garantir o oxigénio estequiométrico ou a secagem do material. Assim, na maioria dos casos, é o ar necessário para remover o calor que governa o processo, não havendo o perigo da quantidade de oxigénio se tornar limitante, ou de o sistema arrefecer exageradamente diminuindo a taxa de actividade biológica (Haug, 1986).

A taxa de arejamento necessária para o oxigénio estequiométrico, para a secagem e para a remoção de calor, pode ser facilmente estimada em qualquer momento do processo de compostagem através dum algoritmo de cálculo, permitindo efectuar um controle computadorizado do sistema, que estabelecerá as condições operacionais para o momento seguinte mediante determinados parâmetros de entrada.

No arejamento de uma massa em compostagem usam-se duas técnicas distintas: numa o material é forçado a passar através do ar, e noutra o ar é forçado a passar através do material. A primeira corresponde à agitação mecânica e a segunda à ventilação forçada com ar, que pode ser por sucção ou por insuflação (Finstein, 1986). Para manter constante o nível de oxigénio residual desejado, o arejamento periódico através do remeximento é

insuficiente, só a agitação contínua é que garante uma oxigenação constante; contudo em termos práticos isso acarreta custos excessivos, além de interferir no crescimento de alguns microorganismos, tais como os fungos filamentosos. A ventilação forçada contínua é o sistema de arejamento que mantém um nível de oxigénio residual satisfatório. Relativamente às diferenças entre a ventilação forçada por sucção e por insuflação, os resultados experimentais de vários estudos têm revelado que a insuflação de ar é mais eficiente na remoção de calor e vapor de água, conduzindo a uma degradação mais rápida e a um produto final de melhor qualidade (Bertoldi, 1983). A insuflação de ar possui ainda outras vantagens adicionais: evita a colmatação dos orifícios da conduta adutora de ar, evita a acumulação de líquido nessa conduta, permite uma distribuição de temperaturas mais uniforme, favorece a porosidade da massa em compostagem e torna o fluxo de ar mais eficiente pois o ar ambiente frio e seco move-se com mais facilidade do que o ar quente e húmido proveniente da massa em compostagem (Finstein, 1986).

### **Porosidade livre**

O conteúdo em água e a presença ou ausência de uma estrutura porosa, determinam o curso dos acontecimentos microbiológicos nos resíduos (Finstein, 1980).

O conceito de porosidade, ou fracção de vazios ("free airspace" - FAS) é originário das ciências do solo e relaciona a densidade específica, a massa total e a massa seca de um resíduo orgânico com o volume livre ou de vazios.

A porosidade depende do conteúdo em humidade, tamanho das partículas e estrutura física do resíduo, parâmetros estes que são importantes para manter as condições aeróbias durante a compostagem, pois reflectem a permeabilidade da massa orgânica ao ar (Haug, 1980).

Quando se fala no parâmetro estrutural, porosidade, é necessário esclarecer o seu significado físico pois não existe um só.

Num determinado substrato sólido seco, de massa  $M$  e volume  $V$ , é possível estabelecer quatro fases distintas:

- o volume de sólido,  $V_s$  ;
- o volume total de poros vazios (abertos e fechados),  $V_v$  ;



- o volume de espaços vazios entre as partículas,  $V_e$  ;
- o volume das partículas (sólido mais poros),  $V_p$  .

Estas fases permitem a determinação experimental de três tipos de massas específicas:

- a massa específica “bulk”, ou do substrato,  $\rho_b$  ; refere-se à massa volúmica do substrato como um todo e determina-se num cilindro plástico com uma razão altura:diâmetro igual à do sistema reaccional;
- a massa específica aparente, ou das partículas,  $\rho_a$  ; refere-se à massa volúmica das partículas como um todo, fazendo uso da medida do deslocamento de água, conseguido mediante a prévia penetração total dos poros pelo fluido de deslocamento;
- a massa específica real, ou do sólido,  $\rho_r$  ; refere-se à massa volúmica da matriz sólida, a sua determinação exige que o fluido de deslocamento penetre os poros, o que é conseguido por desgasificação através de vácuo, de ebulição ou de ultra sons;

tal que,

$$\rho_b = M / V \quad , \quad V = V_s + V_v + V_e = V_p + V_e$$

$$\rho_a = M / V_p$$

$$\rho_r = M / V_s .$$

Deste modo, classicamente consideram-se três fracções, ou porosidades:

- fracção total de vazios, ou porosidade total,

$$\varepsilon_T = (V_v + V_e) / V = (V - V_s) / V = 1 - M / (V \rho_r) = 1 - \rho_b / \rho_r$$

- fracção de espaços entre as partículas,

$$\varepsilon_e = V_e / V = (V - V_p) / V = 1 - \rho_b / \rho_a$$

- fracção de poros das partículas, ou porosidade das partículas,

$$\varepsilon_p = V_v / V_p = 1 - \rho_a / \rho_r$$

corresponde à fracção de volume ocupado pelos poros acessíveis através da periferia das partículas e é calculada a partir das massas específicas aparente e verdadeira.

Se o substrato sólido em questão não for seco, ou seja, se ele possuir uma determinada massa de água,  $m_H$  , então apresenta mais uma fase com um volume  $V_H$  , que irá preencher alguns vazios dos poros e dos espaços em  $V_v$  e  $V_e$  de modo que:  $V_v + V_e = V_v^H + V_e^H + V_H$  , com,  $V_v^H$  = volume de poros vazios,  $V_e^H$  = volume de espaços vazios e  $V_H$  = volume de água.

Para o substrato húmido, faz sentido definir a porosidade total húmida,  $\varepsilon_T^H$ , ou seja, o espaço total livre para o ar, que no âmbito da compostagem é vulgarmente designado por FAS, “free air space”. Então,

$$\varepsilon_T^H = (V_v^H + V_e^H) / V = (V - V_s - V_H) / V = 1 - \rho_b / \rho_r - m_H / (V \rho_H)$$

com  $\rho_H$  = massa específica da água.

Definindo o teor em humidade do substrato em base tal e qual,  $H = m_H / (M + m_H)$  e em base seca,  $H^{bs} = m_H / M$ , e, considerando  $\rho_b^H = (M + m_H) / V$  determinável experimentalmente para um determinado teor de humidade do substrato,

$$\varepsilon_T^H = 1 - \rho_b / \rho_r - (\rho_b / \rho_H) H^{bs} = \text{FAS} \quad \text{ou}$$

$$\varepsilon_T^H = 1 - \rho_b / \rho_r - (\rho_b^H / \rho_H) H = \text{FAS}$$

Assim, para um determinado substrato sólido seco ou húmido é possível conhecer sempre o FAS (a sua porosidade livre) somente a partir dos parâmetros densidade “bulk”, densidade real e teor em humidade. (DAS, 1995)

Relativamente ao processo de compostagem, o oxigénio necessário terá que se difundir através de uma fase gasosa com a fracção  $\text{FAS} = \varepsilon_T^H$  e através de uma fase aquosa com uma fracção  $\varepsilon_T - \varepsilon_T^H = \varepsilon^H$ , tal que,

$$\varepsilon^H = (\rho_b / \rho_H) H^{bs} = (\rho_b^H / \rho_H) H$$

Finalmente, é possível estimar a massa seca de substrato,  $M$ , que com um determinado teor de humidade,  $H$ , e ocupando um determinado volume,  $V$ , conduz a um determinado valor para o parâmetro FAS :

$$M = V (1 - \text{FAS}) \rho_r \rho_H / (\rho_H - \rho_H H + \rho_r H)$$

A porosidade livre numa mistura em compostagem é importante na determinação da quantidade e movimento do ar através da mistura. O conteúdo óptimo em humidade para um determinado material está relacionado com a necessidade de se manter um certo espaço mínimo de vazios com ar. Assim, diferentes materiais com diferentes teores em humidade podem apresentar o mesmo  $\varepsilon$ . Este parâmetro começa a ser mensurável para material com um conteúdo em sólidos superior a 30-40% (Haug, 1980).

Para uma grande variedade de materiais compostáveis, o valor de  $\varepsilon$  deve ser mantido a cerca de 30%. Abaixo deste valor a circulação de ar é restringida pela compactação e pela humidade excessiva; acima de 35% começa a haver deficiência no conteúdo em humidade (Haug, 1980).

Em qualquer tipo de resíduo é possível aumentar  $\varepsilon$  através da adição de um agente de porosidade, cavacos, por exemplo, que serve para conferir estrutura ao material em compostagem, aumentando o tamanho dos vazios e permitindo que a movimentação do ar através da mistura ocorra mais facilmente. Em princípio, o resíduo a compostar ocupará os espaços vazios entre as partículas de agente de porosidade, por isso é necessário adicionar suficiente agente para assegurar que o volume de resíduos não exceda o volume disponível de vazios. O uso de um agente de porosidade seco é vantajoso, pois a humidade do resíduo será absorvida, aumentando assim  $\varepsilon$  (Haug, 1980).

Os agentes de porosidade são muito usados na compostagem de lamas (Bach, 1984 e 1985), permitindo que os microorganismos cresçam selectivamente nas macro-interfaces entre os sólidos e o ar, criadas pela adição do agente de porosidade. Esta adição aumenta a taxa de decomposição de matéria volátil por unidade de massa de lamas, mas diminui a mesma taxa por unidade de massa total de sólidos; por isso, em cada caso é necessário determinar a quantidade de agente de porosidade a adicionar de modo a otimizar a eficiência do processo (Nakasaki, 1986).

#### **1.4 HUMIFICAÇÃO E PERCURSOES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

Durante a compostagem parte da matéria orgânica é mineralizada em dióxido de carbono, amónia e água e outra parte é transformada em substâncias húmicas refractárias, através de transformações químicas e biológicas de resíduos animais e vegetais, resultantes da actividade e síntese microbiológica.

Contrariamente ao que inicialmente se pensava, o processo de humificação não faz parte exclusivamente da fase final da compostagem. A humificação dos produtos de degradação dos constituintes do substrato inicia-se logo no primeiro dia, com importantes modificações qualitativas e quantitativas. Formam-se substâncias de baixo peso molecular, para dar lugar à produção de substâncias húmicas cada vez mais complexas e mais estáveis do que o material partida. (Jodice, 1989; Nobili, 1989.)

Os percursores básicos das substâncias húmicas são os principais grupos de matéria orgânica, ou seja, hidratos de carbono, lípidos e prótidos.

Os hidratos de carbono não poliméricos não têm um papel importante na formação das substâncias húmicas, no entanto eles incorporam-nas em níveis elevados, podendo representar 20 a 30 % do carbono húmico total. Pelo contrário, e, apesar da sua abundância na natureza, a celulose nunca foi identificada nas substâncias húmicas, mas sim os produtos da sua hidrólise ácida ou enzimática.

Os açúcares totais representam cerca de 30% dos ácidos húmicos sendo destes a glucose o maioritário, 48%, seguido da galactose, 22,5%, a manose 14,5%, a arabinose 9%, a xilose 4,5% e a ramnose 0,5%. A incorporação de monossacarídeos nos ácidos húmicos é possível através de pontes de "N-glucoside". Na periferia e no centro das moléculas de ácidos húmicos há sempre grupos amina ou outros grupos funcionais que facilitam as pontes ou outro tipo de reacções.

Depois dos monossacarídeos, o grupo de compostos mais importantes são os que possuem um núcleo aromático, constituindo a fonte dos vários fenóis e quinonas que são os directos percursores dos compostos húmicos.

Do ponto de vista da humificação, a lenhina é interessante não só porque existe em elevado teor nos resíduos vegetais e é relativamente estável, mas também porque quimicamente é um polímero irregular com macromoléculas ramificadas consistindo em resíduos da substituição de álcoois e fenóis. Esta estrutura química cria a possibilidade de formação de diversos produtos resultantes da sua desintegração, não só de baixo peso molecular, mas também com grande peso molecular.

Há indícios da possibilidade de existir uma interacção activa dos hidrocarbonetos (saturados e não saturados) e seus derivados com as substâncias húmicas, incluindo a formação de esteres. No entanto, o teor de alcanos nas substâncias húmicas é baixo, talvez devido à rápida utilização deste grupo de compostos por microorganismos. Assim, o conteúdo em lípidos nos compostos húmicos situa-se entre os 4 e 11%.

Segundo muitos autores, o azoto é indispensável no processo de humificação, sem ele não se formam substâncias húmicas. Estas revelam possuir sempre o mesmo conjunto de aminoácidos: aminoácidos ácidos, aminoácidos neutros e aminoácidos contendo enxofre. Cerca de metade da quantidade de aminoácidos é composta por ácido glutâmico e aspártico, glicina e alanina. Os aminoácidos estão directamente ligados ao anel fenólico tendo por isso um papel estrutural na formação das substâncias húmicas. (Orlov, 1995)

As teorias actualmente aceites, concordam em considerar a humificação como um conjunto de transformações que levam a um progressivo enriquecimento em grupos fenólicos apartir do material inicial não fenólico, e/ou, ao encorporamento de hidratos de carbono, lípidos e prótidos na matriz fenólica. A progressão do processo de humificação deve portanto, corresponder por um lado, à formação e acumulação de substâncias húmicas (com natureza predominantemente polifenólica) e por outro lado, à diminuição das substâncias orgânicas instáveis, que se verifica devido à ocorrência de um processo paralelo de mineralização. (Nobili, 1989.)

## 1.5 PARÂMETROS DE ESTABILIZAÇÃO E MATURAÇÃO

Paralelamente com critérios de qualidade tais como, metais pesados e teor em plásticos, a estabilização e maturação da matéria orgânica durante o processo de compostagem é um aspecto importante da qualidade do composto (Zucconi, 1987). A estabilização está relacionada com a actividade microbiológica do composto, enquanto a maturação está associada com um potencial efeito do composto no crescimento das plantas (Hue and Lin, 1995).

A incorporação de composto em solos agrícolas é a aplicação mais exigente em termos de qualidade no que diz respeito aos graus de estabilização e maturação. Para promover a aceitação de um composto é importante a existência de testes fáceis e fiáveis para avaliar a sua qualidade. Têm sido propostos numerosos critérios para definir estabilidade e maturação.

Compostos instáveis são caracterizados por elevados teores de matéria orgânica facilmente degradável, podendo ocasionar fitotoxicidade, deficiência em azoto e oxigénio e formação de odores desagradáveis. As principais fitotoxinas são os ácidos orgânicos voláteis especialmente o acético, propiónico, butírico e valérico bem como os ácidos fenólicos.

Testes de natureza física (declínio de temperatura, cheiro e côr) e análises químicas como:

- pH
- razão C/N (na fase sólida e/ou no extracto aquoso)
- capacidade de troca catiónica (CEC)
- $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$
- ácidos orgânicos
- matéria orgânica solúvel
- condutividade eléctrica

poderão ser indicadores da estabilidade do composto, no entanto, esta não deve ser relacionada directamente com estes parâmetros pois eles dependem da composição do material inicial (Veeken, 2000). O grau de estabilidade depende directamente da actividade microbiológica e deve ser determinado através de ensaios microbiológicos e de bioensaios com plantas superiores.

Os ensaios microbiológicos podem ser:

- contagem de microorganismos (Bertoldi, 1983),
- análise de ATP (Morel, 1985; Tseng, 1995),
- análise da actividade enzimática (Morel, 1985),
- testes de respirometria (Lasaridi, 1997)
  - . quantificação de dióxido de carbono produzido,
  - . quantificação de calor libertado,
  - . quantificação da taxa de respiração do composto (SOUR), (Frost, 1992, Lasaridi, 1998). O consumo de oxigénio deverá ser inferior a 40 mg/h/kg-matéria seca (Manser, 1996).

Os bioensaios com plantas superiores podem ser:

- através de testes de toxicidade *in vitro*, determinando o índice de germinação de sementes (por ex: de *Lepidium sativum*) em extracto de composto (Zucconi, 1981; Manser, 1996).
- avaliando o crescimento de plantas (Inbar, 1993).

Quanto à maturação do composto ela, é determinada por análise química e está relacionada com a presença de ácidos húmicos. Tem sido reconhecido que as substâncias húmicas desempenham um papel importante nas propriedades físico-químicas do solo, tais como: melhorando a estrutura do solo, como fonte de nutrientes, como fixadores de nutrientes minerais (graças à sua elevada capacidade de troca catiónica) e exercendo um efeito positivo na actividade dos organismos da microflora e microfauna. (He, 1992)

A determinação das substâncias húmicas permite avaliar o grau de maturação da matéria orgânica através de índices relativos à sua quantidade e suas fracções, isto é: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Ambos os ácidos possuem grupos acídicos fracos e quase sempre comportam-se como qualquer sistema de ácido fraco poliprótico. Os grupos acídicos são do tipo fenólico e carboxílico, com valores de pKa na gama de 3 a 10 e capazes de complexar diversos metais (Pagenkopf, 1978).

Os ácidos húmicos (A.H.), obtidos pelo tratamento do extracto alcalino (NaOH) com um ácido mineral forte que os faz precipitar, representam a forma mais evoluída do húmus,

com elevado peso molecular (vários milhares). Os ácidos fúlvicos (A.F.), solúveis em meio ácido, podem ser considerados como produtos intermédios da síntese dos ácidos húmicos ou como produtos do catabolismo destes, tendo um peso molecular inferior (algumas centenas até poucos milhares). A humina representa a fracção insolúvel em meio alcalino e em ácido,

No decurso da transformação microbiológica registam-se importantes modificações (qualitativas e quantitativas) das substâncias húmicas: o seu conteúdo aumenta ligeiramente no 1º dia do processo, sendo esse aumento cada vez mais relevante. Uma vez que ao longo do processo se verifica uma nítida diminuição do conteúdo em matéria orgânica total, o andamento evolutivo da humificação é mais correctamente expresso através da Taxa de humificação (T.H.) (Jodice, 1989).

$$TH = (AH + AF)/COT \times 100$$

O valor da TH relaciona a quantidade de substância humificada com o total de carbono presente (COT). Em condições óptimas do processo de compostagem a relação entre o conteúdo em AH e AF altera-se a favor dos AH, por outras palavras a complexidade estrutural das substâncias húmicas aumenta. Assim, teoricamente, o seu valor pode variar entre 0 e 100 e está directamente relacionado com o conteúdo de AH e AF. Valores bastante baixos, senão mesmo nulos encontram-se em materiais pouco ou nada maturados, no entanto, em materiais humificados registam-se valores próximos de 100. O emprego da TH demonstrou ser bastante eficaz para avaliar quantitativamente a formação de substâncias húmicas durante a maturação do composto e para estabelecer, com um certo rigor, o momento da sua completa estabilização (Jodice, 1989).

O processo de humificação pode também ser seguido utilizando o Índice de humificação (IH) definido como a razão entre o carbono dos ácidos húmicos e o carbono orgânico total (Jodice, 1989),

$$IH = AH/COT \times 100$$

Uma variação significativa, no tempo, dos parâmetros de humificação será indicativa de um desenvolvimento acelerado do processo de compostagem (Nobili e Civiatta, 1989).

Existe alguma controvérsia quanto ao reagente mais adequado na extracção das substâncias húmicas, podendo utilizar-se NaOH ou Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Roletto, 1984). Embora



ambas as técnicas de extração sejam aceites como fornecendo um bom e rápido indicador da matéria orgânica disponível para solubilização no solo (Nobili, 1988, Jimenez, 1992), estudos recentes mostram que elas não são selectivas, podendo outros compostos serem extraídos simultaneamente (Veeken, 2000). Assim, os índices de maturação baseados somente na quantificação dos ácidos húmicos extraídos com NaOH ou  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  devem ser usados com algumas reservas.

Novas técnicas têm sido aplicadas neste domínio, permitindo complementar a informação dos índices de humificação e demonstrando que a maturação é difícil de definir por um só parâmetro (Chefetz, 1996). Como exemplo, é possível nomear algumas dessas técnicas:

- separação dos compostos húmicos do extracto aquoso por cromatografia gel, seguida de análise por UV-280; (Bach, 1985, Katayama, 1986 e 1987; Chanyasak, 1980; Yoshida, 1979);
- análise do extracto por UV-visível com determinação da razão E4/E6 (razão entre a absorvância a  $\lambda=465$  nm e  $\lambda=665$  nm), representando a razão das densidades ópticas entre os ácidos húmicos e fúlvicos (Gonzalez-Vila, 1985; Garcia 1991);
- análise por espectroscopia de infravermelho (Sugahara, 1981; Gonzalez-Vila, 1985);
- purificação do extracto alcalino e sua caracterização por análise elementar, espectroscopia de UV-280, pirólise seguida de GC/MS (análise qualitativa), espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  ou de RMN de  $^{13}\text{C}$  com CPMAS (espectroscopia de estado sólido de ressonância magnética de  $^{13}\text{C}$  e rotação segundo o ângulo mágico, com polarização cruzada - análise quantitativa, e, constitui a técnica mais avançada neste domínio), (Chefetz, 1996; Manser, 1996; Veeken, 2000) .

A execução de grande parte dos métodos acima referidos necessita de laboratórios bem equipados e técnicos especializados, por outro lado, não existe um método único aplicável a todos os compostos e a todas as aplicações deste. Assim, a escolha de um método para avaliar o grau de estabilidade e/ou maturação dum composto, depende do fim para que ele será usado e dos meios técnicos disponíveis.

## **2 DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE TEÓRICO À MODELIZAÇÃO (CINÉTICA E DIFUSÃO)**

### **2.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA**

A compostagem é um processo biológico essencialmente aeróbio, durante o qual se realiza uma oxidação microbiológica acompanhada de estabilização de substratos orgânicos. É um processo muito complexo onde intervêm fenómenos de natureza física, química e biológica. Estes fenómenos estão intimamente interligados entre si, e são influenciados por diversos factores, tais como: dimensão das suas partículas de substrato e o seu grau de biodegradabilidade, o arejamento, a temperatura e a humidade.

Um material em compostagem constitui um sistema heterogéneo no qual o substrato insolúvel se apresenta no estado sólido ou na forma particulada e a fase aquosa é limitada e está confinada à água intersticial associada ao substrato sólido.

Os microrganismos encontram-se aderentes às superfícies do substrato e é necessário ocorrer a hidrólise dos componentes químicos constituintes do sólido para que depois as células microbiológicas absorvam através da membrana celular o substrato solubilizado.

O metabolismo do substrato sólido pode ser conceptualmente descrito como uma sequência de eventos:

- produção microbiológica de enzimas hidrolíticas extracelulares e seu transporte até à superfície do substrato;
- hidrólise das moléculas de substrato em moléculas de baixo peso molecular, gerando uma fracção solúvel;
- transporte difusivo das moléculas de substrato solubilizado até às células;
- transporte difusivo do substrato dentro das células microbiológicas, dos flocos, ou do micélio;
- transporte difusivo do oxigénio "bulk" através dos espaços vazios entre as partículas e na camada limite gasosa - dispersão gasosa e difusão externa;
- transporte difusivo do oxigénio através da interface gas-líquido ;
- transporte difusivo do oxigénio na fase aquosa aderente ao substrato sólido - difusão interna na partícula;

- transporte difusivo do oxigénio dentro das células microbiológicas, dos flocos, ou do micelium;
- metabolismo aeróbio do substrato e do oxigénio no interior da célula microbiológica.

Pressupondo que estes eventos ocorrem em série, qualquer um deles poderá ser limitante da cinética global do processo. (Haug, 1993.)

Para um modelo cinético poder apresentar todas estas variáveis operacionais discretizadas, o seu grau de complexidade torna-se elevado e são bastantes os parâmetros que ele requer e para os quais é necessário estimar valores. Na literatura encontram-se modelos teóricos com estas características, como é o caso do proposto por Kaiser, 1996.

O peso de cada factor nos diferentes fenómenos e a sua contribuição a nível global para o desenrolar do processo de compostagem, assim como a determinação do fenómeno limitante que controla todo o processo, são informações difíceis de obter e por vezes o único modo de avaliar os pesos relativos de diferentes parâmetros é através de métodos experimentais.

Com o objectivo de alcançar uma maior compreensão dos mecanismos envolvidos na compostagem e de fazer dimensionamento e optimização de diferentes sistemas reaccionais, foram-se desenvolvendo modelos matemáticos que procuram descrever os sistemas e a sua evolução temporal de acordo com as suas características físico-químicas, biológicas e operacionais.

Num projecto de engenharia os modelos cinéticos são mais robustos do que os modelos empíricos, fornecendo interpretações mais completas do complexo processo de compostagem (Stombaugh, 1996).

Os modelos no decorrer dos últimos anos foram adquirindo maior complexidade, consequência do maior conhecimento sobre diversos parâmetros. É de notar que todos os modelos são uma tentativa de aproximação à realidade e que as formulações matemáticas têm os seus limites inerentes, assentando sempre sobre suposições e considerações que limitam a sua generalização.

Alguns modelos desenvolvidos para descrever o processo de compostagem têm negligenciado o fenómeno biológico no desempenho do processo; outros, nomeadamente o modelo proposto por Hamelers (1993), trouxeram uma contribuição significativa ao incluir a componente biológica num modelo que analisa a cinética da compostagem ao nível da partícula.

Existem pois, diferentes abordagens dos sistemas de compostagem, umas de carácter mais teórico, outras de natureza mais prática. De acordo com os objectivos que pretendem alcançar, os vários autores centram os trabalhos no sistema biológico ou nos processos de transferência de massa e calor.

O desenvolvimento dos trabalhos nas Secções seguintes é feito atendendo a um número reduzido de parâmetros devido à complexidade do processo de compostagem, visando alcançar soluções realistas para os modelos que de outro modo não teriam resolução.

**Análise comparativa detalhada de vários modelos do processo de compostagem.**

Modelo	1 - Partícula				2 - Reactor					
	Perfis	Cinética	Natureza do substrato	Reagente limitante	Perfis	Balanco térmico	Tipo de escoamento	Tipo tecnológico	Arejamento	Geometria do reactor
<b>Finger (1976)</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>•Michaelis-Menten: 1ªOrdem (cinética)</li> <li>•Lei de Fick (difusão)</li> </ul>	Ver Notas	Oxigénio	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Oxigénio</li> <li>•Temperatura</li> </ul>	Lei de Fourier	Plug-flow com remeximento periódico	Pilha estática, paralelipipédica	Natural com remeximento periódico	Pilha paralelipipédica
<b>Whang (1980)</b>			Ver Notas		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quantidade de carbono por quantidade de cinzas ao longo do tempo</li> </ul>	Adiabático	Plug-flow	Batch	Forçado e com remeximento periódico	Cilindro
<b>Hsiu-Um Tang (1986)</b>			Ver Notas (Biofiltro)	Trietil-amina (TEA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Concentração do poluente (substrato: TEA) ao longo do biofiltro</li> </ul>	Isotérmico	Plug-flow	Batch	Forçado	Cilindro
<b>Nakasaki (1987)</b>			Ver Notas		<ul style="list-style-type: none"> <li>•Dióxido de carbono</li> <li>•Conversão de matéria volátil</li> <li>•Temperatura</li> <li>•Humidade</li> </ul>	Adiabático	Plug-flow	Batch	Forçado	Cilindro
<b>Hamelers (1993)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Oxigénio</li> <li>•Biomassa</li> <li>•Substrato monomérico e polimérico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Hidrólise de subst. polim: 1ª ordem</li> <li>•Oxidação de subst. mon: Monod</li> <li>•Decréscimo de biomassa: 1ª ordem</li> </ul>	Ver Notas	1º: Biomassa 2º: Oxigénio 3º: Substrato monomérico		Isotérmico	Plug-flow	Batch	Forçado	Cilindro

Modelo (cont.)	1 - Partícula				2 – Reactor					
	Perfis	Cinética	Natureza do substrato	Reagente limitante	Perfis	Balanco térmico	Tipo de escoamento	Tipo Tecnológico	Arejamento	Geometria do reator
<b>Keener (1993)</b>			Excremento de porcos, resíduos de jardim e lamas de águas residuais.			Adiabático	Plug-flow	Batch	Remeximento	Pilha paralelipipédica
<b>Kaiser (1996)</b>			Ver Notas		<ul style="list-style-type: none"> <li>Variação ao longo do tempo de:</li> <li>• temperatura,</li> <li>• vapor de água,</li> <li>• dióxido de carbono,</li> <li>• composição do substrato.</li> </ul>	Adiabático	Plug-flow	Batch	Forçado descontínuo	
<b>Stombaugh (1996)</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Crescimento microbiol.: Monod</li> <li>Decaimento microb.: 1ª ordem</li> <li>Manutenção microbiol.: Monod</li> </ul>	Milho: (C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> O <sub>24</sub> N)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Substrato biodegradável</li> <li>- Oxigénio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Variação ao longo do tempo, por camada de resíduo no reator, de:</li> <li>• substrato biodegradável,</li> <li>• oxigénio,</li> <li>• biomassa,</li> <li>• água,</li> <li>• temperatura.</li> </ul>	Adiabático	Plug-flow de fluxo com sentido reversível	Batch	Forçado	Cilindro
<b>Bari (2000)</b>		Processo global: <ul style="list-style-type: none"> <li>ordem zero,</li> <li>ordem unitária e ordem dois,</li> <li>equação de Arrhenius.</li> </ul>	Resíduos alimentares (75%), papel de escritório (12,5%) e serrim (12,5%), btq.	Sólidos voláteis biodegradáveis	<ul style="list-style-type: none"> <li>Variação ao longo do tempo de:</li> <li>• temperatura,</li> <li>• oxigénio,</li> <li>• massa total</li> </ul>	Adiabático	Plug-flow	Batch	Forçado e alternado	Cilindro

Modelo	3 - Modelização	4 - Valores numéricos do substrato(s)	5 - Validação experimental (Vantagens / desvantagens)
Finger (1976)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dois sistemas de 4 equações, um para estado estacionário e outro para estado transiente</li> <li>Sistema de condições fronteira</li> <li>Ver Notas</li> </ul>	$\rho_s = 0.308 \text{ Kg/m}^3$ $E_a = 1.11 \text{ cal/mol}$ $HR = 3.06 \text{ cal/Kg}_{\text{subst}}$ $\kappa = 1.49\text{E-}2 \text{ cal/m.s.}^\circ\text{C}$ $D_{O_2,b} = 0.178\text{E-}4 \text{ m}^2/\text{s}$ $Y = 0.7 \text{ Kg O}_2/\text{Kg subst.}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Demonstra-se que as transferências de calor e massa limitam a velocidade global de crescimento microbiológico no interior da pilha.</li> <li>Conclui-se que: <ul style="list-style-type: none"> <li>existe uma implicação directa entre os fenómenos de transporte e o crescimento microbiológico dentro da pilha</li> <li>existe um tamanho óptimo para a pilha de forma a desenrolar o processo.</li> <li>aumento da concentração exterior de oxigénio resulta num aumento das taxas de reacção mas altera a uniformidade do composto</li> <li>isolamento da base da pilha melhora a taxa de reacção sem alterar significativamente a uniformidade do composto</li> <li>aumento da temperatura exterior provoca a redução da taxa de reacção.</li> </ul> </li> </ul>
Whang (1980)	<ul style="list-style-type: none"> <li>1 equação obtida linearizada</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Concluiu-se que a constante cinética <math>K_1</math> (constante de dissociação de Michaelis-Menten) é característica constante para um determinado sistema biológico reaccional, ao passo que <math>K_2</math> é uma variável cinética que varia consideravelmente dependendo das condições experimentais.</li> <li>Neste estudo só são estudados os aspectos cinéticos relacionados com a cinética enzimática e não são considerados os aspectos relacionados com a transferência de massa, é um modelo puramente cinético.</li> </ul>
Hsiu-Um Tang (1986)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sistema de 8 equações, em que 3 são condições fronteira.</li> <li>Ver Notas</li> </ul>	$D_T = 3.5\text{E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ $K_s = 10.0 \text{ g/m}^3$ $S = 3290 \text{ g/m}^3$ $X = 125 \text{ Kg/m}^3$ $Y = 0.53 \text{ Kg O}_2/\text{Kg subst}$ $\mu_m = 6\text{E-}5 \text{ s}^{-1}$ $md = 0.0038$ $\delta_e = 1.65\text{E-}5 \text{ m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>O estudo mostrou que numa escala laboratorial um biofiltro com a constituição usada remove efectivamente a TEA da corrente gasosa.</li> <li>Aumentando a velocidade do gás ou a concentração de entrada de TEA faz aumentar a quantidade de TEA introduzida no biofiltro, e a eficiência de remoção do biofiltro diminui com o aumento da quantidade de TEA introduzida.</li> <li>Foi possível determinar a capacidade máxima de eliminação do biofiltro, e assim é possível afirmar que para concentrações abaixo do valor determinado a remoção é completa.</li> </ul>

Modelo (cont.)	3 - Modelização	4 - Valores numéricos do substrato(s)	5 - Validação experimental (Vantagens / desvantagens)
Nakasaki (1987)	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Balanço mássico - 5 equações diferenciais</li> <li>•Balanço térmico - 2 equações diferenciais</li> <li>•Sistema de condições iniciais</li> <li>•Ver Notas</li> </ul>	$Y = 18 \text{ a } 22 \text{ g mat. Volatil/mol CO}_2$ $\gamma = 15 \text{ g H}_2\text{O/mol CO}_2$ Coef Transf Calor= $0.195 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ $RQ = 0.50 - 0.79 \text{ O}_2 \text{ consumido/CO}_2 \text{ produzido}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A conversão da matéria orgânica é maior, em qualquer momento de operação, quando a temperatura está controlada a <math>60^\circ\text{C}</math>.</li> <li>•Relativamente à velocidade de remoção de água e da quantidade total removida conclui-se que a temperatura ótima é de <math>60^\circ\text{C}</math>. Esta temperatura que representa o melhor valor para o desenrolar da reacção é também a melhor para obter máxima eficiência de secagem do composto.</li> <li>• As conclusões foram baseadas no modelo e confirmadas por experiências bem definidas.</li> </ul>
Hamelers (1993)	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Sistema de 4 equações diferenciais e uma igualdade.</li> <li>•Solução numérica.</li> <li>•Ver notas.</li> </ul>	$\mu_m = 7.5\text{E-}5 \text{ s}^{-1}$ $K_s = 2.5 \text{ mol/m}^3$ $K_{O_2} = 2.5\text{E-}3 \text{ mol/m}^3$ $k_d = 2\text{E-}6 \text{ s}^{-1}$ $k_h = 9\text{E-}7 \text{ s}^{-1}$ $D_e = 12\text{E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ $D_{sm} = 2\text{E-}9 \text{ m}^2/\text{s}$ $\rho_{Sp} = 23000 \text{ mol/m}^3$ $\rho_{Xm} = 8000 \text{ mol/m}^3$ $L_{max} = 2.5\text{E-}3 \text{ m}$ $Y_s = 1 \text{ mol(cél)/mol(subst)}$ $Y_{O_2} = 1.05 \text{ mol(cél)/mol(O}_2)$ $Y_W = 1 \text{ mol(cél)/mol(H}_2\text{O)}$ $S_{m,0} = 610 \text{ mol/m}^3$ $S_{p,0} = 2800 \text{ mol/m}^3$ $X_{m,0} = 100 \text{ mol/m}^3$ $O_{2,0} = 0 \text{ mol/m}^3$ $O_{2,b} = 0.18 \text{ mol/m}^3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicável a diferentes tipos de substratos.</li> <li>• Introduz a difusão mássica na descrição do processo.</li> <li>• Descreve o desenvolvimento do consumo de oxigénio, a sua ordem de magnitude, o efeito da composição do substrato e o efeito da mistura no reactor.</li> <li>• Necessita maior desenvolvimento para incluir transporte de humidade, para verificar qual a importância deste factor e a análise de sensibilidade devia ter considerada uma maior gama de variação para os valores dos diferentes parâmetros de modo a serem reproduzidas outras situações que não são estudadas neste modelo.</li> </ul>
Keener (1993)	Deriva diferentes expressões analíticas que se referem à interdependência entre factores físicos e biológicos.	$K = 0.1 \text{ kg/kg.dia}$ (Velocidade de decomposição) Faz a variação de K desde 0.001 até 0.2.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizou um modelo cinético simples, não considerou um modelo biológico.</li> <li>• Apresenta vários métodos para seleccionar taxas de arejamento e alturas de pilhas de compostagem de modo a minimizar os custos associados ao processo de compostagem.</li> </ul>



Modelo (cont.)	3 - Modelização	4 - Valores numéricos do substrato(s)	5 - Validação experimental (Vantagens / desvantagens)
Kaiser (1996)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sistema de 12 equações diferenciais ordinárias, não lineares.</li> </ul>	$\mu_m = 8.3E-6 - 5.5E-5 \text{ s}^{-1}$ $K_s = 2 \text{ \% massa}$ $Y = 0.2 \text{ kg O}_2/\text{kg subst}$ $\delta = 2.7E-7 \text{ s}^{-1}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>É o modelo mais completo. Apresenta uma formulação matemática das leis físicas e biológicas que controlam o processo de compostagem.</li> <li>Inclui transferência de massa e calor, e a conversão de matéria orgânica em dióxido de carbono e substâncias húmicas, mas não tem em consideração o transporte difusivo e suas limitações.</li> <li>O modelo pode prever a dinâmica da compostagem incluindo variáveis de estado, actividade microbiana, e a evolução da conversão de matéria orgânica, dependendo de condições como: natureza do substrato utilizado, isolamento térmico e arejamento.</li> <li>Pode servir de ferramenta para pesquisa e estimativa de novos efeitos de outras formulações no dimensionamento e controlo do processo de compostagem.</li> </ul>
Stombaugh (1996)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sistema de 5 equações diferenciais de 1ª ordem representativas do estado transiente.</li> <li>Simulação para o caso de <math>n</math> camadas, usando integração rectangular com um intervalo de integração de 0,01 hora.</li> </ul>	$\mu_m = 0,200 \text{ h}^{-1}$ $k_d = 0,0250 \text{ h}^{-1}$ $\beta = 0,480 \text{ kg}_s/(\text{kg}_x \cdot \text{h})$ $Y = 0,3500 \text{ kg}_x/\text{kg}_s$ $K_s = 62,0 \text{ kg/m}^3$ $K_{O_2} = 0,070 \text{ kg/m}^3$ $X_{init.} = 0,008 \text{ kg/m}^3$ $C_W = 4180 \text{ J/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$ $C_{NVS} = 840 \text{ J/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$ $C_s = 1480 \text{ J/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Explora cinco cenários: i) interacção entre crescimento de biomassa, concentração de <math>O_2</math>, temperatura, concentração de substrato e teor em humidade para as cinco camadas de material em compostagem, usando uma taxa de arejamento constante; ii) efeito de diferentes taxas de arejamento no comportamento de uma só camada; iii) efeito do controle da taxa de arejamento através da temperatura dos gases de exaustão; iv) análise do custo do processo em função da altura de material em compostagem; v) análise de sensibilidade relativamente aos parâmetros principais.</li> <li>Fornecer previsões realistas e permite uma análise fundamental do ponto de vista biológico.</li> <li>A completa verificação do modelo requer substanciais dados microbiológicos de crescimento e manutenção.</li> <li>A descrição dos efeitos do teor em humidade, tamanho das partículas e solubilidade do substrato só é possível se forem introduzidos no modelo conceitos de solubilidade, difusão transferência de massa e variação de volume.</li> </ul>
Bari (2000)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Equações lineares</li> </ul>	<p>Constante cinética de ordem unitária é <math>0,008 \text{ d}^{-1}</math> a <math>25^\circ\text{C}</math> e <math>0,040 \text{ d}^{-1}</math> a <math>50^\circ\text{C}</math>, a energia de activação média é <math>53,47 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}</math>.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utiliza um modelo cinético simples, não considera modelo biológico.</li> <li>A evolução da percentagem de degradação de sólidos orgânicos pode ser perfeitamente prevista através do modelo de reacção de ordem unitária.</li> <li>A dependência da velocidade reaccional com a temperatura segue claramente a equação de Arrhenius, independentemente do modo de arejamento.</li> <li>A velocidade reaccional de ordem unitária é calculada através da temperatura e da taxa de consumo de oxigénio.</li> </ul>

Notas: sobre os modelos dos quadros anteriores

### Finger

**Substrato:** Excremento de cavalo, palha e cascas de trigo.

**Sistema de 4 equações diferenciais - Estado estacionário:**

$$H_R r_p = -\kappa \frac{d^2 T}{dx^2}$$

$$-r_T = -\bar{D} \frac{d^2 O_{2,b}}{dx^2}$$

$$r_T = A' \exp(-E_a / RT) O_{2,b} a$$

$$r_p = aA' \exp(-E_a / RT) O_{2,b} / x$$

**Condições fronteira para o sistema:**

$$x = 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx} = 0, \frac{dO_2}{dx} = 0, T = \bar{T}|_0$$

$$x = 1 \Rightarrow \bar{C} = 1$$

A primeira condição significa que no centro da pilha de compostagem o fluxo de calor e de oxigênio é zero, e que a temperatura é conhecida e assume um determinado valor.

A segunda condição significa que a concentração de oxigênio na superfície da pilha é igual ao registrado no ar atmosférico.

As soluções obtidas a partir deste sistema só são aplicáveis à fase termófila da compostagem na qual as condições no interior da pilha permanecem relativamente constantes durante um período maior de tempo.

**Sistema de 4 equações diferenciais - Estado transiente:**

$$H_R r_p = \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T$$

$$-r_T = \frac{\partial O_{2,b}}{\partial t} - \bar{D} \nabla^2 O_{2,b}$$

$$r_T = A' \exp(-E_a / RT) O_{2,b} a$$

$$r_p = aA' \exp(-E_a / RT) O_{2,b} / x$$

Neste caso existe mais do que uma variável independente por isso foi usado um método computacional que utilizou o método das diferenças finitas.

Para a resolução das equações foi utilizada uma técnica designada por "time-dependent analysis" que gera a distribuição de valores incrementados relativamente ao tempo, para a temperatura e para a concentração do oxigênio.

A distribuição de valores obtida é combinada com as duas últimas equações para determinar a taxa de consumo de oxigênio e de substrato para cada ponto. A integração numérica das taxas obtidas é feita através da regra de Simpson.

**Whang**

**Substrato:** Excrementos de gado contendo 85% de humidade e 15% de sólidos voláteis e fixos.

Equação cinética considerada para o estudo:

$$r = \frac{K_2 C}{K_1 + C}$$

Linearização da equação para determinação dos parâmetros  $K_1$  e  $K_2$ :

$$\frac{1}{r} = \frac{K_1}{K_2} \frac{1}{C} + \frac{1}{K_2}$$

Os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  foram determinados a partir da aplicação computacional do método dos mínimos quadrados aos valores de  $1/r$  e  $1/C$ .

**Tang, Hsiu-Mu**

**Biofiltro:** composto por materiais filtrantes (composto, turfa, casca de árvore, solo, ou materiais inertes) nos quais os microorganismos são imobilizados para formarem um biofiltro.

O material filtrante usado foi uma mistura de igual volume de composto peneirado e palha.

O composto continha 45% de lamas digeridas de uma ETAR e 55% de detritos de jardim.

A adição de palha serviu para diminuir a queda de pressão ao longo do biofiltro e prevenir o *channeling*. Também contém alguns nutrientes que podem ser utilizados pelos microorganismos.

**Sistema de 8 equações:**

Cinética microbiológica

$$\mu = \frac{\mu_m S_L}{K_S + S_L} \left( 1 - \frac{S_L}{S_{Lm}} \right)$$

$$r_s = \frac{X_v}{Y_i} \mu$$

Balanço material para o biofilme:

$$D_e \frac{d^2 S_L}{dX^2} - r_s = 0$$

Condições fronteira associadas:

$$X = 0 \Rightarrow S_L = \frac{S_g}{m_d}$$

$$X = \sigma_e \Rightarrow \frac{dS_L}{dX} = 0$$

Balanço material para a fase gasosa:

$$U_g \frac{dS_g}{dz} + NA_s = 0$$

Condições fronteira associadas:

$$Z = 0 \Rightarrow S_g = S_{gi}$$

Fluxo mássico do substrato para a interface do biofilme:

$$N = -D_e \left. \frac{dS_L}{dX} \right|_{X=0}$$

O cálculo de  $S_g$  e de  $S_L$  é feito a partir das oito equações em colocação ortogonal, e utilizando os métodos Newton-Raphson e de Runge-Kutta.

### Nakasaki

**Substrato:** Lamas de ETAR, sementes e cascas de arroz como agente *bulking*.

**Sistema de 7 equações diferenciais ( 5 equações de balanço mássico e 2 equações de balanço térmico) :**

$$q_a = C_{pg} G_0 [(1 + \delta Z_c') T - T_{g0}]$$

$$q_w = Q_w G_0 [(1 + \delta Z_c') y' - y_0']$$

$$q_1 = UA(T - T_{g0})$$

$$q_r = -r_{O_2} Q_0 W_s$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(q_r - q_a - q_w - q_1)}{(C_{ps} W_s + C_{pw} W_w + C_{pr} W_r)}$$

$$\frac{dW_w}{dt} = \gamma G_0 Z_c' - M_w G_0 [(1 + \delta Z_c') y' - y_0']$$

$$\frac{dW_s}{dt} = -r_{O_2} Y W_s$$

As equações do balanço mássico e térmico foram resolvidas simultaneamente, e a dependência da taxa de reacção na temperatura e no grau de decomposição de matéria orgânica, foi tida em conta através de dados obtidos a partir de trabalhos realizados com um reactor isotérmico para diferentes temperaturas. Para a resolução do sistema também foram usadas condições iniciais que se apresentam a seguir:

**Condições iniciais usadas para o sistema:**

$$r_{CO_2} = 1 \times 10^{-7} \text{ molCO}_2 / \text{g.h}$$

$$X = 0$$

$$T = T_0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**Hamelers**

**Substrato:** Excrementos de aves domésticas, excrementos de porcos e lamas de águas residuais

**Sistema de 5 equações diferenciais e uma igualdade:**

$$\frac{\partial S_m}{\partial t} = r_{S_m} + D_{S_m} \cdot \frac{\partial^2 S_m}{\partial X^2} - S_m \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\frac{\partial O_2}{\partial t} = r_{O_2} + D_{O_2} \cdot \frac{\partial^2 O_2}{\partial X^2} - O_2 \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\frac{\partial X_m}{\partial t} = R_{X_m} - X_m \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\frac{\partial S_p}{\partial t} = r_{S_p} - S_p \cdot \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{r_{X_m}}{\rho_{X_m}} + \frac{r_{S_p}}{\rho_{S_p}} + \frac{r_{X_m}}{\rho_{X_m}}$$

$$W = \frac{\left( 1 - \frac{X_m}{\rho_{X_m}} - \frac{S_p}{\rho_{S_p}} \right)}{\rho_w}$$

Um conjunto de equações diferenciais com partes não lineares não pode ser resolvido analiticamente, por isso este sistema foi resolvido numericamente. A integração foi efectuada em três fases através duma técnica designada por "operator splitting".

Na primeira fase foram resolvidas as equações que descrevem a concentração de oxigénio e para isso recorreu-se ao método das diferenças implícitas para fazer a diferenciação das equações.

Na segunda fase foi aplicada a mesma técnica para a equação do balanço de oxigénio e por último, na terceira fase., as restantes equações também foram resolvidas pelo método das diferenças implícitas.

O algoritmo para a resolução do complexo sistema foi implementado em Turbo Pascal para MS-DOS.

A estabilidade e convergência do algoritmo foi estudada por comparação das soluções obtidas com diferentes intervalos de tempo.

**Kaiser**

**Substrato:** Mistura de resíduos hortícolas e palha.

As proporções usadas variam para os diferentes trabalhos realizados.

**Sistema de 12 equações:** o sistema é bastante complexo e envolve na totalidade 29 equações para a sua resolução.

## 2.2 MODELIZAÇÃO DOS PROCESSOS ELEMENTARES DA COMPOSTAGEM

Nesta secção faz-se uma revisão dos conceitos básicos de cinética e difusão que são importantes para o desenvolvimento dos vários modelos propostos (Capítulos 3, 4, 5 e 6).

### 2.2.1 DIFUSÃO GASOSA (EXTERNA)

A compostagem de uma partícula de substrato sólido envolve dois tipos de processos, cada um ocorrendo com uma lei de velocidade própria:

- Transferência de massa (difusiva) de oxigénio da fase gasosa para a superfície da partícula (e difusão interna, no caso de ela ser porosa);
- Reacção microbiológica dentro da partícula.

O substrato sólido actua portanto, como um sumidouro (“sink”) de oxigénio da fase gasosa. Numa partícula em estado estacionário, a deplecção reaccional de oxigénio dentro da partícula tem de ser exactamente compensada por um fluxo difusivo de oxigénio a partir da fase gasosa.

Ignorar-se-á por momentos os aspectos reaccionais no interior da partícula e considerar-se-á a trajectória difusiva do oxigénio desde a fase gasosa (“bulk”) até à superfície do sólido.

A ocorrência dum fluxo difusivo é originada pela existência dum gradiente, ou mais correctamente, duma diferença de concentrações na fase gasosa imediatamente adjacente à superfície externa da partícula (camada limite ou filme difusivo). Essa diferença de concentração constitui aquilo a que se chama a “força - motriz” (driving force) para ocorrência do fenómeno difusivo, e se se medir a concentração de oxigénio nessa vizinhança encontrar-se-á um perfil de concentração que pode ser dos tipos 1, 2 ou 3 representados na Figura 2.1.

A forma definitiva desse perfil é fundamentalmente ditada pela ordem de grandeza relativa dos dois fenómenos referidos atrás. Uma vez que estes dois fenómenos ocorrem em série, o mais lento será o que condiciona a velocidade do processo global de compostagem e é designado por etapa controladora.

Assim, se a cinética microbiológica no interior da partícula for muito mais lenta do que a difusão do oxigénio no filme externo, as moléculas deste gás têm tempo suficiente para migrar até à superfície, por difusão. Tudo se passa como se essas moléculas chegassem à superfície e aí fizessem fila à espera de reagir, originando-se assim uma situação em que  $C_g \approx C_s$ . Estamos neste caso perante uma curva do tipo 1 na Figura 2.1, em que não há praticamente gradiente no filme e diz-se então que a velocidade global do processo é controlada (limitada, condicionada) pela cinética biológica.

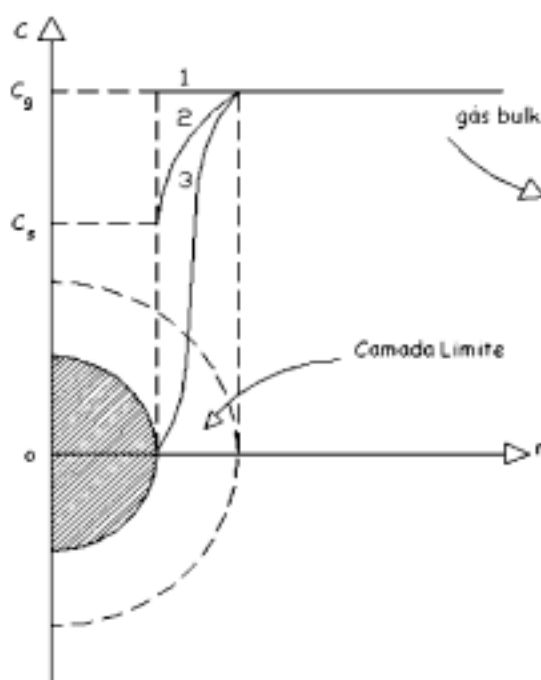


Figura 2.1 – Perfis de concentração do fluxo difusivo do oxigénio até à superfície do sólido.

Num caso diametralmente oposto temos uma cinética tão rápida que as moléculas de oxigénio provenientes da fase gasosa “bulk” são instantaneamente consumidas na periferia da partícula, originando aí uma concentração praticamente nula ( $C_s \approx 0$ ). Estamos neste caso perante uma curva do tipo 3 da Figura 2.1, em que há um gradiente acentuado no perfil de concentração e diz-se então que a velocidade global do processo é controlada pela difusão gasosa no filme, visto que essa difusão não consegue suprir a depleção por reacção química.

Nas restantes situações intermédias encontraríamos um perfil do tipo 2 da Figura 2.1, correspondente ao caso em que nenhum dos dois fenómenos é suficientemente mais

lento para controlar o processo global e ambos ocorrem a velocidades da mesma ordem de grandeza.

Enquanto que na partícula, a cinética reaccional é função de vários parâmetros microbiológicos, o fluxo difusivo no filme é essencialmente condicionado pela “condutividade” (mássica) do gás à passagem das moléculas de oxigénio, ou seja, da difusividade molecular ( $D$ ) deste. O fluxo ( $N$ ) e a força-motriz ( $C_g - C_s$ ) estão relacionados por uma lei empírica do tipo:

$$N = K_g \cdot (C_g - C_s) \left[ \frac{\text{moles}(O_2)}{s \cdot m^2_{\text{partícula}}} \right] \quad \dots(2.1)$$

em que:

$N$  = *fluxo molecular difusivo* [moles( $O_2$ )/(s.m<sup>2</sup><sub>partícula</sub>)]

$C$  = *concentração molar gasosa* [moles( $O_2$ )/(m<sup>3</sup><sub>fluido</sub>)]

$K_g$  = coeficiente de transferência de massa (que depende fundamentalmente do coeficiente de difusão  $D$ , para além de outras propriedades de transporte) [ m<sup>3</sup><sub>fluido</sub>/(m<sup>2</sup><sub>partícula</sub>·s)]

Com excepção de muito poucas situações geométricas e hidrodinâmicas muito simples (em que  $K_g$  pode ser determinado teórica e analiticamente), na maior parte dos casos de interesse em engenharia, a complexidade hidrodinâmica é tal que  $K_g$  só pode ser estimado por meio de correlações empíricas, envolvendo os números adimensionais  $Re$  (Reynolds),  $Sc$  (Schmidt) e  $Sh$  (Sherwood). Para o cálculo destes números é necessário o conhecimento de propriedades físicas e de transporte do fluido ( $\nu$ ,  $u$ ) para além do diâmetro da partícula ( $d_p$ ).

$$Re = u \cdot d_p / \nu ; \quad Sc = \nu / D ; \quad Sh = K_g \cdot d_p / D$$

As correlações para o cálculo de  $K_g$  estão sistematizadas no ANEXO B.

### 2.2.2 PARTÍCULA REACTIVA

A estrutura fina dos mecanismos fisico-químicos que decorrem intrapartícula não é conhecida com rigor. Neste trabalho propõe-se que haja uma analogia formal entre as



reações microbiológicas numa partícula de substrato em compostagem, e as reações catalíticas gás/sólido.

Sugere-se que a reação microbiológica ocorre entre o oxigénio (na forma dissolvida ) e determinados pontos (locais activos) onde são produzidos os enzimas necessários ao processo.

O sistema físico envolvido é um sistema bifásico, constituído por uma fase gasosa (o ar, donde provém o oxigénio necessário ao processo) e uma fase condensada onde ocorrem as reações microbiológicas. Esta fase condensada pode ser simplesmente um fino filme de líquido (água) onde o substrato sólido se dissolveu e hidrolizou previamente, ou um biofilme aderente aos poros internos da partícula (ou simplesmente à sua superfície).

Em qualquer dos casos o processo de compostagem envolve sempre uma prévia dissolução ( ou difusão) do oxigénio numa fase condensada. Nesta fase condensada existem os enzimas segregados pela flora microbiana e que são essenciais para catalisar a reação. Os locais activos (atrás referidos ) desta reação catalítica existem ou na estrutura interna do biofilme ou na superfície sólido/líquido (no caso de um simples filme líquido.

Ainda dentro do contexto fenomenológico acabado de descrever podemos considerar dois sub-modelos, um em que a reação decorre unicamente no interior da partícula sem originar quaisquer gradientes de concentração (e que designaremos por **sub-modelo de “agregação de parâmetros”**) e outro em que há significativos gradientes intrapartícula das concentrações de substrato e de oxigénio, originando assim uma partícula de reactividade não uniforme ( e que designaremos por **sub-modelo de “distribuição de parâmetros”**).

Naturalmente que se poderão modelizar muitas outras situações mais. Contudo a busca deste tipo de modelos é um processo fortemente iterativo. Estes dois sub-modelos parecem-nos , de acordo com a experiência passada, os mais prováveis de descrever o processo. O nosso trabalho consistiu essencialmente desenvolver o formalismo matemático para cada um deles e procurar validar um deles através de dados experimentais. No que se segue desenvolvem-se mais detalhadamente as premissas de cada um dos sub-modelos.

### 2.2.2.1 Sub-modelo de “distribuição de parâmetros”

Este sub-modelo poderá descrever por exemplo uma situação em que as velocidades de reacção e a difusão do oxigénio intrapartícula são de ordem de grandeza semelhantes, pelo que se geram gradientes de concentração de oxigénio no interior das partículas.

O interior das partículas é assim altamente heterogéneo na intensidade dos processos microbiológicos.

Podemos conceber duas situações possíveis neste contexto: ou o oxigénio penetra totalmente a partícula por difusão molecular e reage no biofilme que cobre o interior dos poros, ou esse biofilme existe apenas na periferia da partícula sólida e os processos microbiológicos ficam portanto confinados a esta reacção do biofilme superficial. Consideraremos separadamente cada uma das situações.

#### ***Caso de penetração total***

Um substrato em compostagem pode ser considerado um leito com um enchimento de partículas irregulares em forma e tamanho deixando vazios entre si. Conforme a humidade do leito, uma fracção desses vazios é ocupada com ar, correspondendo à porosidade livre através da qual ocorre o arejamento das partículas.

É ao nível dessas partículas, quer no filme líquido que as envolve quer nos poros que as penetram, que ocorre o fenómeno de respiração microbiológica. Por analogia com a catálise heterogénea, pode dizer-se que é como se nas partículas existissem locais activos (os microorganismos) que quando em contacto com o reagente (oxigénio) desencadeiam a reacção com o substrato para dar origem aos produtos de reacção (metabolitos, dióxido de carbono e água).

As permissas mais importantes deste modelo estão descritas a seguir.

A estrutura porosa da partícula reactiva pode ser classificada em macroporos (>50nm), mesoporos (2-50nm) e microporos (<2nm). Consoante o teor de humidade, a distribuição da água no estado líquido deverá ser dos microporos (repletos de água) para os mesoporos (repletos ou simplesmente revestidos de água) e finalmente para macroporos (revestidos com um filme aquoso), à medida que o teor de humidade aumenta.

As reacções microbiológicas só ocorrem na fase líquida ou na interface líquido-sólido e os microorganismos estão ausentes em poros menores que um micron de diâmetro.

No interior da partícula só ocorre transporte de massa por difusão, que será importante na fase gasosa, muito limitado na fase líquida e nulo no sólido. O perfil de concentrações terá a forma representada na Figura 2.2.

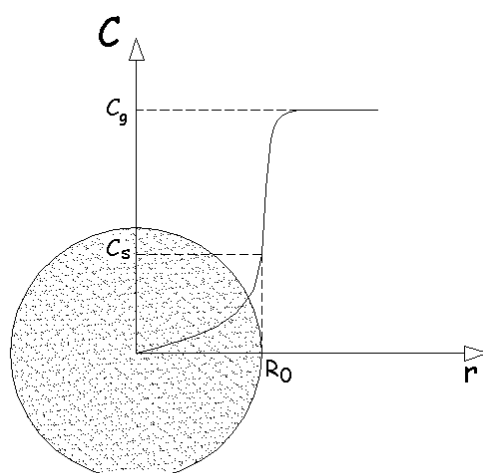


Figura 2.2 – Perfil de concentração do oxigénio numa partícula com penetração total

Num poro cilíndrico ideal, a difusão equimolecular em contra-corrente. é descrita pela 1ª lei de Fick,

$$N_A = -D \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_p^3} \right] \quad \dots (2.1)$$

em que  $D$  resulta das colisões intramoleculares no fluido. Quando o tamanho dos poros se torna muito pequeno, menor que o espaço médio para as partículas de fluido, as colisões entre as partículas deixam de ser dominantes e então são as colisões com as paredes dos poros que dominam e o transporte difusivo é alterado. Isto é usual para gases a pressões inferiores à atmosférica, mas não é usual para líquidos. Esta situação é formulada através da teoria cinética dos gases, a difusividade de Knudsen. No caso extremo em que o tamanho do poro é da mesma ordem de magnitude que as moléculas que o penetram, a difusão diz-se configuracional (ver Figura 2.3).

Num sólido heterogéneo, a taxa de difusão é afectada pelo percurso tortuoso que as moléculas têm que percorrer para se difundirem ao longo da matriz irregular do sólido. A geometria da estrutura porosa do sólido torna impossível determinar com rigor o comprimento efectivo do percurso de difusão. As interligações entre poros, o carácter tortuoso dos poros, as variações da secção transversal ao longo dos poros, contribuem para a complexa geometria da estrutura porosa.

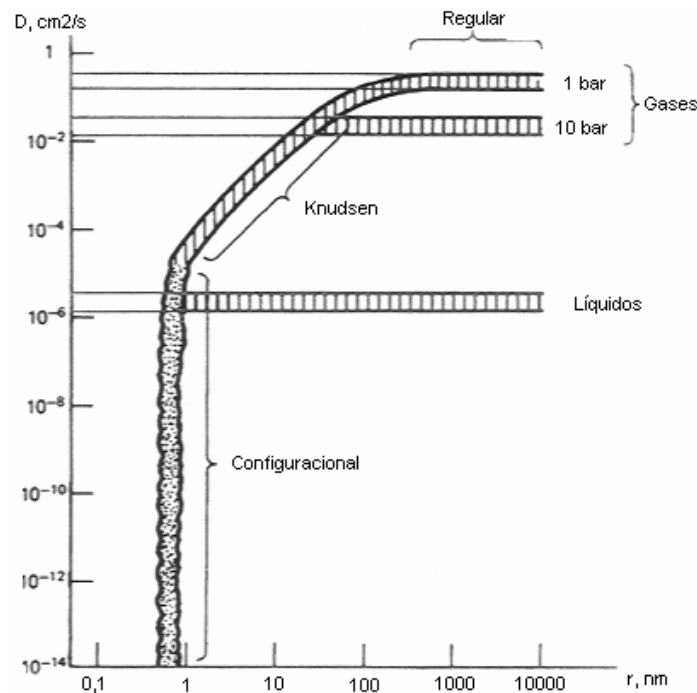


Figura 2.3 – Difusividade em função do raio do poro (Froment and Bischoff, 1990)

Consequentemente é usual caracterizar o fenómeno de transporte de massa em sólidos heterogéneos em termos de coeficiente de difusão efectivo. A relação entre a difusividade efectiva num sólido heterogéneo,  $D_{\text{ef}}$ , e a difusão num meio puro,  $D$  (gasoso ou líquido), estabelece-se através da 2ª lei de Fick e da teoria da penetração, com a tortuosidade e a disponibilidade total desse meio puro no sólido por:

$$D_{\text{ef}} / D = \varepsilon / K$$

Sendo  $\varepsilon$  a porosidade, que é a disponibilidade total do meio puro no sólido e  $K$  o factor de tortuosidade, definido como  $K = \tau^2$ , em que  $\tau$  é a tortuosidade, definida como  $\tau = L_e / L$ , sendo  $L_e$  o comprimento efectivo dos poros (ou capilares) e  $L$  a espessura do meio poroso. Uma vez que o comprimento do percurso difusivo tortuoso ( $L_e$ ) do sólido real é

superior à distância média na direcção do percurso difusivo, a tortuosidade assume sempre valores iguais ou superiores à unidade. (Smith, 1984.)

Neste contexto consideraremos mais detalhadamente as seguintes premissas deste sub-modelo:

- 1) A partícula de substrato é porosa, cada poro sendo recoberto interiormente por um biofilme, os poros são abertos e prolongam-se em ramificação para o interior da partícula (penetração total). O seu diâmetro é tal que permite a coexistência de gás e camada de biofilme.
- 2) O oxigénio difunde-se no interior dos poros com coeficientes de difusão  $D_{e,f}$  na fase gasosa, ficando sujeito a um gradiente de concentração  $C_{gás}(r)$ , como se vê na Figura 2.4.
- 3) À medida que o oxigénio se difunde para o interior dos poros vai-se dissolvendo ou penetrando no biofilme no qual adquire uma concentração  $C_{diss}(r)$ , também variando ao longo do poro. No interior dos poros o oxigénio reparte-se assim pelas duas fases (gasosa, biofilme) com as concentrações respectivas  $C_{gás}(r)$  e  $C_{diss}(r)$  em equilíbrio.
- 4) Este equilíbrio é atingido localmente, permanente e instantaneamente, de tal modo que aquelas duas concentrações em equilíbrio podem ser relacionadas pela Lei de Henry:

$$C_{diss}(r) = H(T) \cdot C_{gás}(r) \quad \dots (2.2)$$

O significado e cálculo de  $H(T)$  estão descritos no ANEXO F.

- 5) A difusão do oxigénio no gás interior dos poros com subsequente migração para o seu interior, é bastante mais rápida que no biofilme, *pelo que se considera o único mecanismo pelo qual há transporte intramolecular daquele gás.*
- 6) Assume-se que a difusão externa não controla o processo global, pelo que a concentração de oxigénio à superfície externa da partícula é igual à do “bulk”; nestas condições a respectiva concentração dissolvida no biofilme em equilíbrio está relacionada com a do gás por uma equação idêntica à da equação (2.2):

$$\begin{aligned}
 C_{diss,sup} &= H(T) \cdot C_{gás"bulk"} \\
 &= H(T) \cdot C_s \quad \dots (2.3)
 \end{aligned}$$

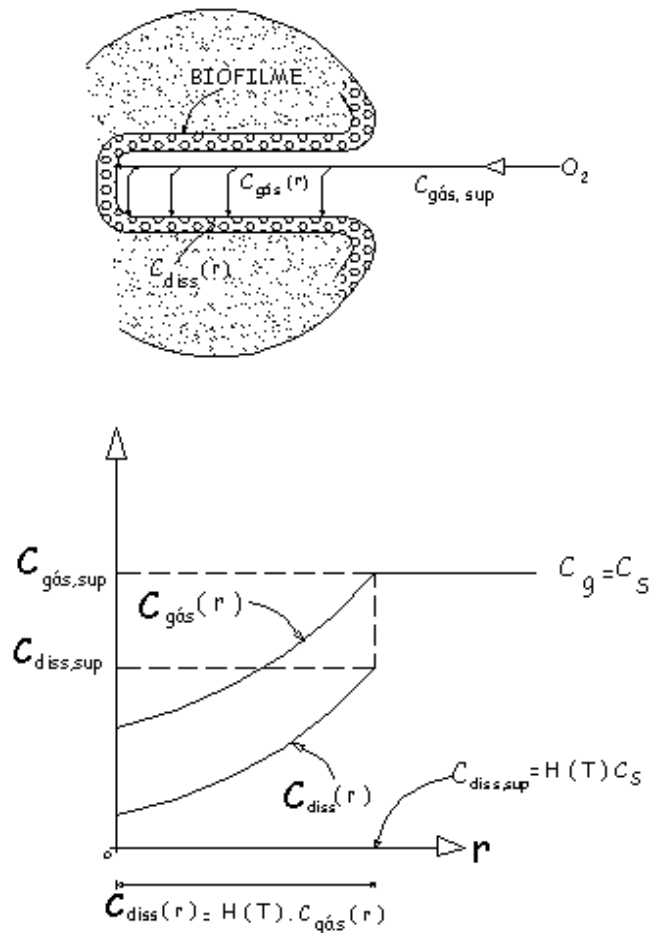


Figura 2.4 – Perfil de concentração do oxigênio dentro do poro de uma partícula (não à escala)

- 7) O substrato orgânico dissolve-se (e/ou hidroliza-se) facilmente, mais rapidamente do que é consumido por reacção química. Nestas condições tudo se passa como se ele estivesse disponível em todo o interior da partícula (isso implica uma reacção num único passo).
- 8) O substrato está presente em abundância em todo o interior da partícula, devido à presença permanente da fase sólida; daqui resultará que a concentração de

substrato orgânico dissolvido localmente é sempre superior à de oxigénio (que tem de migrar a partir do exterior da partícula). Nestas condições a cinética do processo global dependerá exclusivamente da concentração de oxigénio dissolvido (reagente limitante).

- 9) A reacção química é suficientemente rápida (relativamente à difusão intrapartícula do oxigénio) de tal modo que se gera um perfil de concentração deste que é do tipo indicado na Figura 2.2. O substrato constitui então um “sink” para o oxigénio pelo que a concentração deste diminui para o interior da partícula.
- 10) Ao longo do processo de compostagem o tamanho da partícula vai diminuindo, pelo que, a longo prazo, é um processo não estacionário em que todas as variáveis do sistema evoluem no tempo. Admite-se contudo que a sua porosidade interna permanece constante.
- 11) Apesar de globalmente se tratar dum processo em estado não estacionário a sua evolução é contudo suficientemente lenta para que, em curtos intervalos de tempo, se possa considerar um estado estacionário. Considera-se assim o processo global como pseudo-estacionário, ou seja, como uma sucessão de estados estacionários. A consideração deste mecanismo tem a vantagem de simplificar bastante o tratamento matemático, que é menos elaborado que no caso dum estado transiente.

O que se passa no interior de uma partícula reactiva a nível microscópico, condiciona naturalmente a nível macroscópico o que se passa no interior do reactor, nomeadamente a sua eficiência, ou grau de conversão que é a variável “observável” mais importante.

Assim a equação da continuidade (ou do balanço mássico) de reactor depende explicita ou implicitamente de parâmetros que dizem respeito apenas à partícula. Como esta tem gradientes de concentração no interior (não uniformidade de intensidade reaccional) há muitos parâmetros que a caracterizam. Isto tornaria em princípio impossível incorporar a fenomenologia intrapartícula na equação da continuidade do reactor se não pudéssemos recorrer mais uma vez à analogia com a catálise gas/sólido convencional e utilizar o conceito de factor de eficiência ( $\eta$ ), como se verá mais adiante.

A utilização de factores de eficiência exige contudo o conhecimento quantitativo analítico dos perfis de concentração no interior das partículas pelo que será este o ponto de partida para a análise deste sub-modelo.

O perfil de concentração de oxigénio na fase gasosa ao longo do interior dos poros, obtém-se por integração da equação da continuidade envolvendo difusão na fase gasosa e reacção na fase condensada (biofilme interno):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot N_A) = R_A \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_p^3} \right] \quad \dots (2.4)$$

em que  $A$  se refere ao componente oxigénio,  $R_A$  à velocidade de formação de  $A$  e  $N_A$  ao seu fluxo, o qual pode ainda decompor-se nas suas componentes convectiva e difusiva:

$$N_A = y_A \sum_i^N N_i - D_{e,f} \cdot \nabla C_A \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_p^3} \right] \quad \dots (2.5)$$

(Bird et al., 1960).

Assume-se que o fluxo total de todos os componentes da mistura gasosa é nulo (visto que basicamente  $O_2$  e  $CO_2$  estão em difusão equimolecular e contra-corrente) e que  $D_{e,f}$  no fluxo difusivo (relativamente à velocidade molar média da mistura):

$$J_A = -D_{e,f} \cdot \nabla C_A \quad \dots (2.6)$$

se pode considerar constante.

Nestas condições a equação (2.4) pode escrever-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{e,f} (\nabla \cdot \nabla C_A) = R_A$$

ou:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{e,f} \cdot \nabla^2 C_A = R_A \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_p^3} \right] \quad \dots (2.7)$$

Assumindo transporte unidireccional (radial) vem:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{e,f} \cdot \nabla_r^2 C_A = R_A$$

ou seja:



$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_{e,f} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = R_A \quad \dots (2.8)$$

Desenvolvendo a derivada, considerando estado estacionário e dispensando doravante o índice A:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} + \frac{R}{D_{e,f}} = 0 \quad \left[ \frac{\text{mole}}{m_p^5} \right] \quad \dots (2.9)$$

É importante que a variável  $C$  na equação (2.9) tem de referir-se à mesma fase, para que a homogeneidade dimensional dessas equações seja preservada, antes da sua integração matemática. Essa fase é a *fase gasosa no interior dos poros* como se referiu atrás.

Contudo o termo “geração” ( na realidade depleção por reacção química) escreve-se geralmente na forma

$$R \equiv R(C_{diss}) = -K \cdot f(C_{diss}) \quad \dots (2.10)$$

em que  $K$  é uma constante não dependente de  $C_{diss}$ . Nestas condições haverá que relacionar a concentração  $C$  da fase gasosa com  $C_{diss}$ . Isso será feito supondo que estamos perante soluções ideais líquidas, onde é válida a lei de Henry para o soluto (oxigénio). Notar a existência do sinal negativo na equação (2.10) que resulta da convenção de  $R$  ser referido à velocidade de geração/formação e o reagente de referência (oxigénio) estar na realidade a desaparecer por reacção química.

Nestas condições, usando a lei de Henry a equação (2.10) pode escrever-se:

$$R \equiv R(C_{diss}) = -K \cdot f[H(T) \cdot C] \quad \dots (2.11)$$

em que  $C$  já se refere à fase gasosa, como era exigido pela equação (2.9). (OBS: O significado e cálculo da função  $H(T)$  está descrito no ANEXO F).

A equação (2.9) não tem solução analítica geral, pois esta depende da forma matemática da função  $R(C)$  na equação (2.10). Contudo a integração da equação (2.9) envolve invariavelmente a mudança de variável):

$$C^* = r \cdot C \therefore C = \frac{C^*}{r} \quad \dots (2.12)$$

a partir da qual se obtêm as expressões:

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{1}{r^2}C^* + \frac{1}{r} \cdot \frac{dC^*}{dr} \quad \dots (2.13)$$

$$\frac{d^2C}{dr^2} = \frac{2}{r^3}C^* - \frac{2}{r^2} \frac{dC^*}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2C^*}{dr^2} \quad \dots (2.14)$$

as quais introduzidas na equação (2.9) permitem escrever esta na seguinte forma simplificada:

$$\frac{d^2C^*}{dr^2} + r \frac{R(C)}{D_{e,f}} = 0 \quad \dots (2.15)$$

em que  $R(C)$  tem geralmente a forma indicada na equação (2.10), ou seja, na nova variável:

$$R \equiv R(C^*) = -K \cdot f(r, C^*) \quad \dots (2.16)$$

em que  $K$  é uma constante não dependente nem de  $r$  nem de  $C$ , e que está relacionada com os parâmetros cinéticos.

Nestas condições, a equação (2.39) pode escrever-se genericamente:

$$\boxed{\frac{d^2C^*}{dr^2} - r \frac{K}{D_{e,f}} \cdot f(r, C^*) = 0} \quad \dots (2.17)$$

que tem de ser integrada caso a caso, consoante a forma da função  $f(r, C^*)$ . A equação (2.17) será usada mais adiante (Capítulo 4) como ponto de partida para a dedução do perfil de concentração gasosa intrapartícula. Convém mais uma vez recordar que nestas equações, a concentração  $C$  se refere ao oxigénio na fase gasosa do interior dos poros.

### **Caso de penetração parcial (biofilme externo)**

Os biofilmes consistem em células vivas, células mortas e restos de material celular, numa matriz de polissacarídeos extracelulares aderente a uma superfície. Os substratos, os nutrientes, os inibidores e os receptores de electrões difundem-se a partir de uma fase “bulk” e através de uma camada limite líquida até ao filme, onde são utilizados pelas células para o seu crescimento. Paralelamente ocorre uma contra difusão dos produtos de reacção para fora do biofilme. Este processo de difusão nos biofilmes é influenciado pela densidade do filme, pela sua idade, pela espessura, pela presença de filamentos e pelas interacções electrostáticas.

A penetração do oxigénio que é crítica para as reacções de oxidação/redução da respiração aeróbia, varia com a estrutura do biofilme e a velocidade de utilização pelas células. Correctamente, os modelos que descrevem os biofilmes devem ter em conta tanto a cinética microbiológica como a cinética de transporte dos nutrientes e dos produtos de degradação. Nos últimos anos estes modelos tem progredido desde modelos puramente empíricos até modelos baseados na cinética de Monod e na difusão do substrato segundo a lei de Fick. A questão que se levanta a todos estes modelos é que eles assumem que o biofilme é homogéneo não entrando em linha de conta com a sua natureza heterogénea, o que pode conduzir a resultados erróneos. (Bishop, 1995)

O recente trabalho de Bishop et al (1995) é um contributo para o conhecimento dos mecanismos de transferência de massa e cinética de biodegradação no biofilme através de medições directas no mesmo, empregando técnicas ao nível microscópico. Essas técnicas são: 1) aplicação de microeléctrodos para determinação das difusividades moleculares no biofilme; 2) uso da técnica do micro-corte para obter amostras para a estrutura do biofilme (densidade, porosidade, tamanho médio de poros, área superficial específica e difusividade) e análises microbiológicas; e 3) investigação das populações tróficas de bactérias, contagem das células viáveis e da biomassa metabolicamente activa, em várias profundidades do biofilme. Os resultados deste estudo mostraram que a distribuição espacial das propriedades do biofilme não é uniforme; o decréscimo da actividade metabólica da biomassa e o aumento da porosidade com a profundidade do biofilme afectam tanto as transformações do substrato/nutriente como o processo de difusão. A razão entre o coeficiente de difusão efectivo do oxigénio no biofilme e a fase “bulk” ( $D_{ef}/D$ ) pode diminuir de 50-81% na camada do topo, a 20-50% na camada mais profunda do biofilme. A espessura de um biofilme situa-se tipicamente entre 100 e 1000  $\mu\text{m}$  (Zang, 1994)

No modelo de partícula revestida com biofilme, considera-se penetração total deste, pois a pequena dimensão das partículas não permitirá o desenvolvimento de um biofilme espesso e heterogéneo (Nakasaki, 1986). Assim, o perfil de concentração que se gera é do tipo do representado na Figura 2.5.

Pode mostrar-se que a difusão no interior do biofilme é descrita pela mesma equação (2.17), mas com condições fronteira próprias e diferentes na sua integração. Contudo é

importante salientar que, uma vez que não se considera o biofilme poroso, a *concentração*  $C$  representa a concentração de  $O_2$  dissolvido no biofilme. (Ver mais adiante Capítulo 5.)

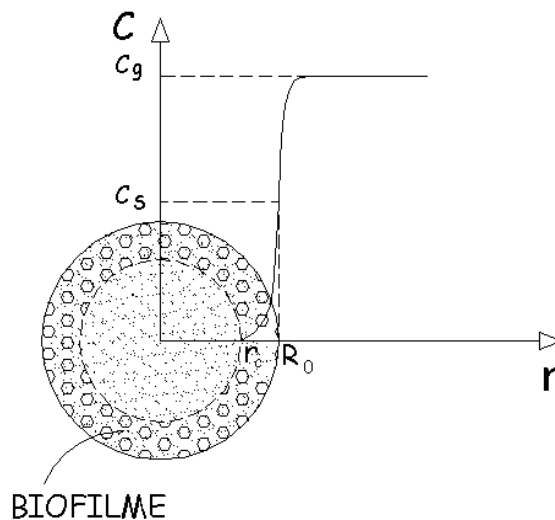


Figura 2.5 – Perfil de concentração do oxigênio numa partícula revestida com biofilme

#### 2.2.2.2 - Sub-modelo de agregação de parâmetros

Este sub-modelo pode descrever uma situação típica de controle cinético puro, ou seja, a velocidade de acesso (difusão) de oxigênio aos locais activos é muito superior à de consumo por reacção química nestes. Nestas condições o interior das partículas de substrato está permanentemente “banhado” por oxigênio em abundância, cuja concentração se mantém praticamente constante. Tudo se passa como se a reacção gás/sólido fosse de pseudo-primeira ordem (ou outra qualquer) na concentração de substrato, já que a de oxigênio é praticamente constante.

A cinética não depende da concentração local de oxigênio, e a degradação ocorre simultaneamente com a mesma velocidade de reacção; o interior da partícula de substrato apresenta-se assim uniforme em todo o espaço intrapartícula, com a mesma actividade biológica (embora variando no tempo, de acordo com uma dada cinética) e não se originando perfis de concentração. O diâmetro da partícula é suposto ir diminuindo no tempo (à medida que o substrato se degrada) de acordo com a observação experimental de que o volume da massa em compostagem diminui também. Este sub-modelo será mais desenvolvido adiante (Capítulo 6)

### 2.2.3 REACTOR

A modelização de um reactor não se baseia na sua forma externa, nem na reacção que nele ocorre, nem sequer na natureza do meio. Ao formular o que ocorre num reactor, reduz-se a diversidade aparente num pequeno número de modelos ou tipos básicos de reactor. Esta formulação resume-se às reacções de transferência de massa de calor e de momento linear ou de quantidade de movimento. A modelização e projecto de reactores baseia-se pois nas equações fundamentais que descrevem estes fenómenos: a equação da continuidade, a equação da energia e a equação do momento linear.

A equação do momento é obtida por aplicação da segunda lei de Newton a um elemento de fluido em movimento no espaço. A equação da energia resulta dum balanço de energia (1ª lei da Termodinâmica) a um elemento de volume dum reactor e tem que ser feito em conjunção com o balanço de massa ao equacionar um processo não isotérmico.

A equação da continuidade representa em termos matemáticos a aplicação da lei da conservação da massa a um elemento de volume de reactor, fixo no espaço, que relativamente a um reagente limitante, A, se traduz por:

$$\underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de A} \\ \text{introduzida por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right\}}_{\text{I}} - \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de A} \\ \text{que sai por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right\}}_{\text{II}} - \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de A} \\ \text{convertida por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right\}}_{\text{III}} = \underbrace{\left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de A} \\ \text{acumulado por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right\}}_{\text{IV}}$$

O mecanismo pelo qual A pode entrar ou sair do elemento de volume considerado, é por convecção (por diferença de pressão) ou por difusão molecular (por diferença de concentração). Mesmo sendo conhecidos todos os detalhes do escoamento, a equação da continuidade pode complicar-se de tal forma que a sua integração analítica se torna impossível. Assim, como primeira aproximação, é usual considerar dois casos extremos: quando não existe mistura das linhas de fluxo e quando a sua mistura é completa. Estes dois extremos correspondem ao reactor tubular com escoamento pistão (PFR) e ao reactor contínuo com mistura perfeita (CSTR).

Num reactor pistão a reacção só gera gradiente de concentração na direcção axial do escoamento. Em estado estacionário o termo IV da equação da continuidade é nulo e esta é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, tendo a coordenada axial como variável. Em condições não estacionárias a equação da continuidade é uma

equação diferencial às derivadas parciais com a coordenada axial e o tempo como variáveis.

Os reactores completamente misturados subdividem-se em descontínuos (“batch”) e contínuos (CSTR). Nos descontínuos a composição é uniforme em todo o reactor e a equação da continuidade é escrita para toda a sua extensão e não para um elemento de volume. Os termos I e II são nulos, no entanto a composição varia no tempo de modo que resulta numa equação diferencial ordinária de primeira ordem, com o tempo como variável. Os reactores contínuos operam com concentração uniforme e em estado estacionário o termo IV é nulo e a equação da continuidade é uma equação algébrica.

No caso da modelização de reactores em meio heterogéneo, o reagente A pode reagir em mais que uma fase, então a equação da continuidade é necessária para cada uma dessas fases. Estas equações ligam-se pelas condições fronteira e por um termo que exprime a transferência de A entre fases.

Um exemplo vulgar dum reactor heterogéneo é o reactor de leito fixo, que apresenta analogia perfeita com um substrato sólido em compostagem acelerada. A formulação e projecto deste tipo de reactor requer um grau de sofisticação um pouco maior do que os reactores homogéneos, pois tem que relacionar os aspectos de microescala com os de macroescala. A Figura 2.6 pretende ilustrar como esses aspectos se relacionam.

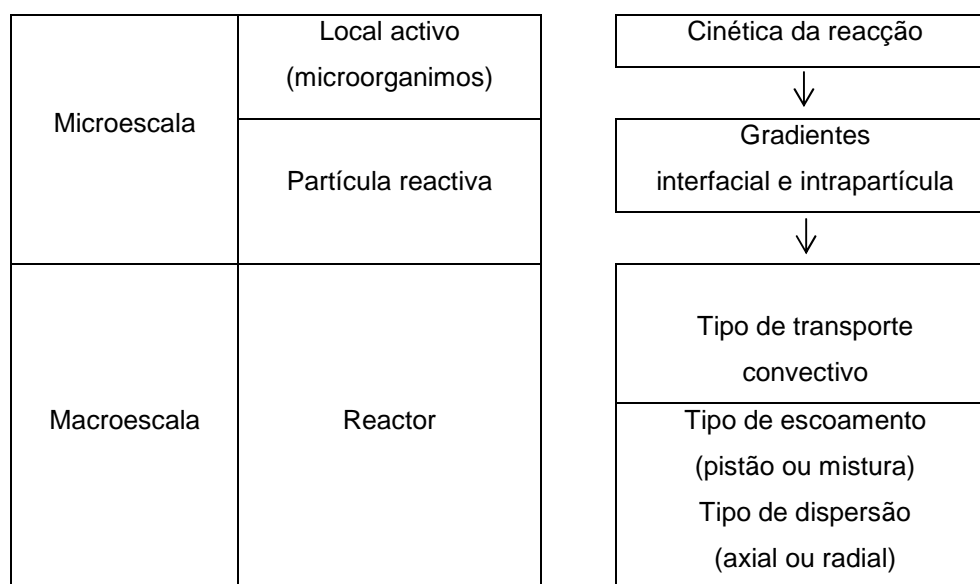


Figura 2.6 – Aspectos a ter em conta na modelização de reactores de leito fixo

### 2.2.3.2 - Premissas básicas da modelização do reactor

A geometria interna do reactor usado foi concebida para obter um contacto óptimo entre as duas fases em reacção: gás (oxigénio) e substrato (sólido). Tal foi conseguido injectando o gás através dum tubo com orifícios ao longo do corpo cilíndrico constituído pelos sólidos (leito fixo).

Infelizmente esta configuração traduz-se nalguma indefinição do tipo de escoamento gasoso no interior do leito. De facto podem conceber-se duas situações extremas para a trajetória do fluido: axial e radial (Figuras 2.7 e 2.8).

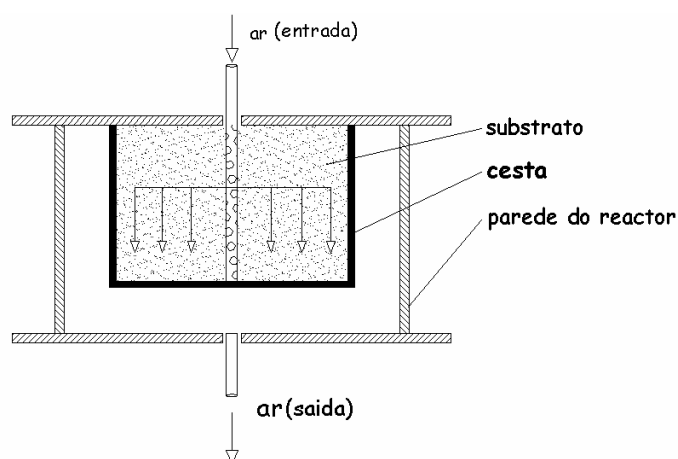


Figura 2.7 – Esquema do reactor e das linhas de fluxo segundo a direcção axial

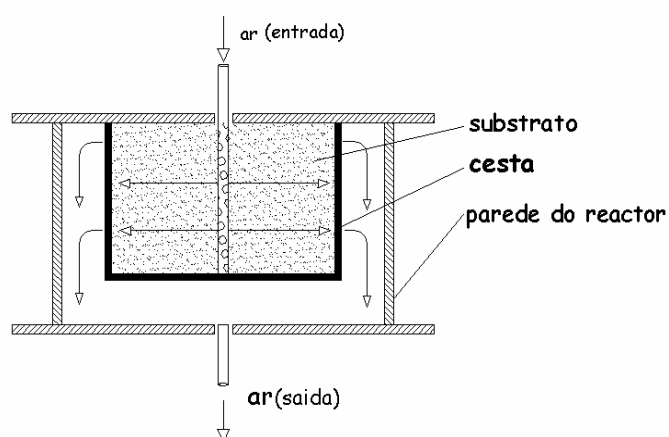


Figura 2.8 – Esquema do reactor e das linhas de fluxo segundo a direcção radial

Na prática, o escoamento real será um híbrido dos dois tipos de fluxo.

Interessa analisar cada um dos tipos de fluxo e avaliar como a incerteza no seu conhecimento exacto pode afectar as conclusões do trabalho.

Independentemente do tipo de escoamento que se verifica no interior (axial ou radial, num sentido ou em sentido inverso) são válidas as seguintes premissas ou fundamentos dos modelos. Estas premissas são válidas também para qualquer dos tipos de mecanismo reaccional no interior das partículas.

- 1) A temperatura do reactor era mantida constante por meio de transferência de calor através da parede, pelo que se considera sempre o reactor isotérmico. Admite-se que à entrada (ar frio) e em contacto com a parede do reactor (fria ou quente) haja um ligeiro gradiente de temperatura, mas considera-se que o volume ocupado por ele é negligenciável comparado com o volume total do reactor.
- 2) A porosidade global (macroscópica) é essencialmente conferida pela presença do agente de porosidade (casca), uma vez que esta praticamente não se degrada durante os ensaios, considera-se constante.
- 3) A velocidade intersticial ( $u$ ) do gás é constante e uniforme ao longo do reactor.
- 4) O fluxo de ar/gases de compostagem era alternativo (inversão com um intervalo de tempo de 180 minutos). Nestas condições é razoável assumir que a composição da fase sólida é relativamente constante ao longo do reactor, e que a sua variação ao longo do tempo se processa numa escala temporal bastante superior à variação da composição gasosa.
- 5) Como consequência da relativa homogeneidade da fase sólida o reactor pode considerar-se como CSTR do ponto de vista do substrato orgânico.
- 6) Do ponto de vista da fase gasosa a sua variação da concentração ao longo do reactor pode ser substancial (principalmente no período termófilo inicial), mas pode considerar-se substancialmente constante durante a maior parte do tempo dum ensaio de compostagem; por essa razão, e por a velocidade superficial (e também o número de Reynolds) serem muito baixos, é razoável modelizar o escoamento da fase gasosa como tipo pistão com dispersão axial (despreza-se a dispersão radial).
- 7) Assume-se para o reactor um comportamento de pseudo estado estacionário, para simplificar o tratamento matemático. Relativamente a esta condição aplica-se o que foi dito aquando do comportamento reaccional das partículas (Secção 2.2.2).



- 8) A velocidade intersticial do gás, e a espessura do biofilme não variam ao longo do reactor, nem no tempo.
- 9) Embora na realidade se considere que a espessura do biofilme varia durante um ensaio (aumenta rapidamente no início), considera-se que ela atinge rapidamente um valor estacionário, num período de tempo muito curto comparado com a duração total dum ensaio de compostagem.
- 10) Apesar de se considerar a espessura do biofilme constante durante um ensaio, admite-se que ela possa variar com as condições operatórias: temperatura, concentração de oxigénio na fase gasosa, humidade, etc.

O objectivo primordial da modelização dum reactor consiste em deduzir a sua equação do balanço mássico, ou equação da continuidade, que é geralmente uma equação diferencial, e integrar essa equação para obter o perfil de concentração do reagente de referência (oxigénio) ao longo do reactor (axial ou radial).

O perfil de concentração assim obtido permite calcular a concentração do reagente à saída do reactor, com esta o grau de conversão. O grau de conversão é a grandeza observável mais importante que, como se verá, será usada frequentemente na validação dos modelos teóricos propostos.

A equação da continuidade de um reactor escrita na sua forma vectorial é independente do tipo de escoamento ( axial ou radial), pelo que aquela equação será um bom ponto de partida para análise daqueles dois modelos de reactor. Aquela equação escreve-se

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot N_A) = G_A \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_r^3} \right] \quad \dots (2.18)$$

em que A se refere ao componente oxigénio,  $G_A$  à geração de A (termo “source”) e  $N_A$  ao seu fluxo, o qual pode ainda decompor-se nas suas componentes convectiva e dispersiva:

$$N_A = u_A C_A - D_a \nabla C_A \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_p^2} \right] \quad \dots (2.19)$$

(Bird et al., 1960). Nesta expressão  $D_a$  é o coeficiente de dispersão axial e

$$J_A = -D_a \nabla C_A \quad \dots (2.20)$$

o fluxo correspondente. Nestas condições a equação (1) pode escrever-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot u_A C_A) - (\nabla \cdot D_a \nabla C_A) = G_A \quad \dots (2.21)$$

A formulação matemática dos dois reactores difere a partir de agora, pois enquanto que no escoamento axial  $u_A$  é constante com  $z$ , no escoamento radial  $u_A$  é função de  $r$ . Consideraremos então cada escoamento separadamente.

### **Reactor axial**

Considerando  $u_A$  e  $D_a$  constantes, a equação anterior pode escrever-se para o caso de escoamento unidireccional (axial, eixo ZZ'):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + u_A \nabla_z C_A - D_a \nabla_z^2 C_A = G_A \quad \dots (2.22)$$

Eliminando o índice A, e considerando estado estacionário, esta equação escreve-se:

$$D_a \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} + G = 0 \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_r^3} \right] \quad \dots (2.23)$$

em que  $G$  se pode por, em geral, na forma:

$$G = G(C) \quad \dots (2.24)$$

e  $C$  é sempre a concentração em oxigénio da fase gasosa que atravessa o reactor, ou seja  $C \equiv C_{gás}$ . Notar portanto que a equação (2.23) se aplica exclusivamente à fase gasosa. Contudo deve notar-se o seguinte:

- 1) No modelo difusivo, é a difusão de oxigénio na camada limite externa das partículas que controla o processo global, pelo que é independente do mecanismo cinético das reacções gás/sólido. O termo de geração (no caso do oxigénio é uma deplecção, de facto) é calculado pela equação do fluxo difusivo molecular (ver equação (2.1) de 2.2.1) que é do tipo:

$$G \rightarrow K_g(C_g - C_s)$$

e como a difusão controla, é  $C_s \approx 0$  e portanto:

$$G \rightarrow K_g C_{gás}$$

Neste caso todos os termos da equação da continuidade, equação (2.23), são em função de  $C_{gás}$ , como se referiu já, e a equação mantém a sua homogeneidade dimensional.

- 2) Nos modelos cinéticos de reacção gás/sólido, como se verá mais adiante, o termo  $G(C)$  é calculado com base na velocidade de reacção na fase líquida (biofilme) ou seja, em função de  $C_{diss}$ . Para que a equação da continuidade, equação (2.23) conserve a sua homogeneidade dimensional, há que relacionar  $C_{gás}$  com  $C_{diss}$ , o que se faz através da lei de Henry, supondo que estamos perante soluções diluídas (ideais). O procedimento decorre como é indicado a seguir. Tal como acontecia na modelização da partícula reaccional (ver secção 2.2.2) é necessário referir  $C_{diss}$  à concentração respectiva, em equilíbrio, na fase gasosa ( $C$ ), através da lei de Henry (ver equação (2.11)). Só depois poderá integrar-se a equação (2.23). Assim através da lei de Henry é possível exprimir a variável  $C$  em todos os termos da equação (2.23) à fase gasosa, atendendo a que:

$$G(C_{diss}) = G[H(T) \cdot C] \quad \dots (2.25)$$

em que a função  $H(T)$  é definida no ANEXO F.

A dedução da equação (2.23) teve como ponto de partida a equação (2.18), que é formalmente idêntica àquela de que se partiu para chegar à equação da continuidade duma partícula reaccional (equação (2.17)), e que foi a equação (2.4). Notar contudo que as equações (2.18) e (2.4), embora formalmente idênticas, têm domínios espaciais de aplicação completamente diferentes: a equação (2.18) aplica-se ao volume do reactor ( $mole/s.m^3_r$ ) enquanto que a equação (2.4) se aplicava a uma partícula ( $mole/s.m^3_p$ ).

A equação (2.23), tal como a equação (2.17), não tem uma solução analítica geral, pois esta depende da forma da função  $G[H(T) \cdot C]$  na equação (2.25). Contudo a sua integração inicia-se convencionalmente com uma mudança de variáveis para a tornar adimensional. Assim, fazendo:

$$C^* = \frac{C}{C_0} \quad \text{e} \quad z^* = \frac{z}{L} \quad \dots (2.26)$$

em que  $C_0$  é a concentração gasosa à entrada do reactor, obtém-se a equação seguinte:

$$N_D \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} + \frac{L \cdot G[H(T) \cdot C^*]}{u \cdot C_0} = 0 \quad \dots (2.27)$$

Nesta equação  $N_D = (D_a / uL)$  é o número de dispersão do vaso, o qual está relacionado com o número de Peclet axial convencional pela igualdade:

$$N_D = \frac{D_a}{uL} = \frac{D_a}{u d_p} \left( \frac{d_p}{L} \right) = \frac{1}{Pe_a} \frac{d_p}{L} \quad \dots (2.28)$$

O significado e o modo de cálculo de  $N_D$  está referido no ANEXO J .

A equação (2.27) tem de ser integrada caso a caso, conforme a forma da função  $G[H(T) \cdot C^*]$ , ela será usada doravante como ponto de partida para a dedução do perfil de concentração gasosa ao longo do reactor de leito fixo. A natureza da solução depende das condições fronteiras.

Como se verá, na maior parte dos casos é possível separar a função  $G(C^*)$  na equação 2.27) num produto de dois termos independentes; um constante e outro só função de  $C^*$ . Assim, relembrando que  $G(C^*)$  tem de ser negativa, vem:

$$G[H(T) \cdot C^*] = -K \cdot H(T) f(C^*) \quad \dots (2.29)$$

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} \right) - \frac{dC^*}{dz^*} - \frac{L \cdot K \cdot H(T)}{u \cdot C_0} f(C^*) = 0 \quad \dots (2.30)$$

A integração desta equação ordinária depende da forma de  $f(C^*)$  que por sua vez depende dos mecanismos que ocorrem no interior do reactor: difusão, reacção química, dissolução num biofilme, etc. Na situação mais simples a equação (2.30) pode escrever-se na forma genérica:

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} \right) - \frac{dC^*}{dz^*} - \alpha \cdot C^* = 0 \quad \dots (2.31)$$

em que  $\alpha$  é uma constante não dependendo de  $z^*$  ou de  $C^*$ .

A forma da solução analítica desta equação depende de tratar-se de um “vaso aberto” ou “vaso fechado”, ou combinações destes.

O “vaso fechado” representa com frequência as condições hidrodinâmicas da maior parte dos reactores (Froment and Bischoff, 1990); neste caso as condições fronteiras, devidas a Danckwerts (1953) são:

$$\left\{ \begin{array}{ll} z^*=0 & \therefore -N_D \cdot \frac{dC^*}{dz^*} + C^* = 1 \end{array} \right. \quad \dots(2.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} z^*=1 & \therefore \frac{dC^*}{dz^*} = 0 \end{array} \right. \quad \dots(2.33)$$

cujo significado físico é analisado no ANEXO A – A.1.

Para estas condições fronteiras a solução de equação (2.31), à saída do reactor ( $z^*=1$ ) é da forma:

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{4ae^{\frac{1}{2}\left(\frac{uL}{D_a}\right)}}{(1+a)^2 e^{\frac{a}{2}\left(\frac{uL}{D_a}\right)} - (1-a)^2 e^{-\frac{a}{2}\left(\frac{uL}{D_a}\right)}} \quad \dots(2.34)$$

com:

$$a = \sqrt{1 + 4\alpha\left(\frac{D_a}{uL}\right)} \quad \dots(2.35)$$

### **Reactor radial**

Consideramos agora o escoamento radial (Figura 2.8). O que se pretende é obter a equação da continuidade para o oxigénio ao longo do reactor radial, a partir de cuja integração se pode deduzir o respectivo perfil de concentração.

Considerando o fluxo segundo a direcção radial (Figura 2.8) e retomando a equação da continuidade, equação (2.21):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot (u_A C_A - D_r \nabla C_A)) = G_A \quad \dots (2.36)$$

em que  $D_r$  é a dispersão radial, se  $D_r = \text{const.}$ :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot u_A C_A) - D_r (\nabla \cdot \nabla C_A) = G_A \quad \dots (2.37)$$

ou seja:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla \cdot u_A C_A) - D_r \nabla^2 C_A = G_A \quad \dots (2.38)$$

Suprimindo o índice  $A$ , e lembrando que  $u$  e  $C$  são funções de  $r$  (fluxo unidireccional só com componente radial):

$$C = C(r) = C_r$$

$$u = u(r) = u_r$$

e utilizando as expressões diferenciais para o operador divergência ( $\nabla \cdot$ ) e o escalar laplaciano ( $\nabla^2$ ) em coordenadas cilíndricas:

$$(\nabla \cdot) \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r) \quad \dots (2.39)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \dots (2.40)$$

A equação (2.38) escreve-se:

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot u_r C_r) - D_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) = G \quad \dots (2.41)$$

Pode mostrar-se que em estado estacionário o produto  $r \cdot u_r$  é constante em misturas gasosas diluídas. De facto, a equação da continuidade para a mistura gasosa como um todo, que atravessa radialmente o reator, com uma velocidade molecular média  $u^*$  e uma concentração  $C^*$ , pode escrever-se:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} + (\nabla \cdot C^* u^*) = \sum_i^N R_i \quad \dots (2.42)$$

(por analogia com a equação (2.18)) em que  $R_i$  é o termo cinético (geração, formação) do componente  $i$ . Em sistemas gasosos “diluídos” pode considerar-se numa primeira aproximação que o número total de moles se mantém constante, bem como a concentração total  $C^*$ , pelo que o termo:

$$\sum_i^N R_i = 0$$

Se adicionalmente considerarmos estado estacionário  $(\partial C^*/\partial t) = 0$  a equação (2.42) escreve-se:

$$C^* (\nabla u^*) = 0 \quad \dots (2.43)$$

e usando a equação (2.39):

$$C^* \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \cdot u_r) = 0 \quad \dots (2.44)$$

ou seja

$$r \cdot u_r = \text{const} \quad (\text{cqnd}) \quad \dots (2.45)$$

Introduzindo esta conclusão na equação (2.37) e considerando estado estacionário, obtém-se:

$$\frac{1}{r} (r \cdot u_r) \cdot \frac{dC_r}{dr} - D_r \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dC_r}{dr} \right) = G \quad \dots (2.46)$$

e rearranjando:

$$D_r \frac{d^2 C_r}{dr^2} + (D_r - r \cdot u_r) \frac{1}{r} \frac{dC_r}{dr} + G = 0 \quad \dots (2.47)$$

em que:

$$r \cdot u_r = \text{const} = u_i \cdot R_i = u_e \cdot R_e \quad \dots (2.48)$$

A equação (2.47) escreve-se na forma adimensionalizada através da mudança de variáveis:

$$C^* = \frac{C_r}{C_0} \quad ; \quad r^* = \frac{r}{R_e} \quad \dots (2.49)$$

em que  $C_0 = C_{\text{entrada}}$ , obtendo-se, após simplificação:

$$\left( \frac{D_r}{u_e \cdot R_e} \right) \frac{d^2 C^*}{dr^{*2}} + \left( \frac{D_r}{u_e \cdot R_e} - 1 \right) \frac{1}{r^*} \frac{dC^*}{dr^*} + \frac{G \cdot R_e}{C_0 \cdot u_e} = 0 \quad \dots (2.50)$$

em que o termo  $(D_r/(u_e \cdot R_e))$  é o número de dispersão do vaso:

$$N_D = \frac{D_r}{u_e \cdot R_e} = \frac{D_r}{u_i \cdot R_i} \quad \dots (2.51)$$

escrevendo-se então a equação (2.50):

$$\boxed{N_D \frac{d^2 C^*}{dr^{*2}} + (N_D - 1) \frac{1}{r^*} \frac{dC^*}{dr^*} + \frac{G \cdot R_e}{C_0 \cdot u_e} = 0} \quad \dots (2.52)$$

que é a equação de partida para a dedução do perfil de concentração ao longo dum reactor radial. Este perfil obtém-se como solução daquela equação, a qual depende de:

- 1) forma da função  $G(r^*, C^*)$
- 2) condições fronteiras (em  $R_i$  e  $R_e$ ).

Usando as condições de Danckwerts pode mostrar-se que as condições fronteiras para qualquer forma da função  $G(r^*, C^*)$  são:

$$\left\{ \begin{array}{l} r = R_i \\ r^* = \frac{R_i}{R_e} = \beta \\ -N_D \cdot \beta \frac{dC^*}{dr^*} + C^* = 1 \end{array} \right. \quad \dots (2.53)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r = R_e \\ r^* = \frac{R_e}{R_e} = 1 \\ \frac{dC^*}{dr^*} = 0 \end{array} \right. \quad \dots (2.54)$$

Ver ANEXO A – A.2.

Na equação (2.52)  $G$  é a função de geração e, tal como se viu atrás, no caso do reactor axial, pode em geral escrever-se na forma:

$$G \equiv G[H(T) \cdot C^*] \equiv -K \cdot H(T) f(C^*)$$

em que  $K$  é uma dada constante.

Comparando as equações dos dois tipos de reactores, equações (2.27) e (2.52) verificamos que não há uma analogia formal entre elas. Além disso, ao contrário da equação (2.27), não há nenhuma solução analítica conhecida para a equação (2.52).



### 3 MODELO DIFUSIVO

A premissa básica subjacente ao modelo difusivo reside em que a difusão de oxigénio na camada limite externa das partículas de substrato é o passo mais lento e condiciona a velocidade global do processo. Este deixa portanto de depender do mecanismo cinético concreto que decorre dentro e na superfície das partículas.

Nestas condições o termo de depleção (“formação”,  $G_A$ ) na equação da continuidade, equação (2.21) é calculado com base no fluxo molar  $N$  entre o gás “bulk” e a superfície da partícula (ver equação (2.1); ver também a Figura 3.1), ou seja:

$$G_A = -N \cdot a_v = -K_g \cdot a_v (C_{gás} - C_{sup}) \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot m_r^3} \right] \quad \dots(3.1)$$

em que  $a_v$  é a área específica  $[m_p^2 / m_r^3]$ .

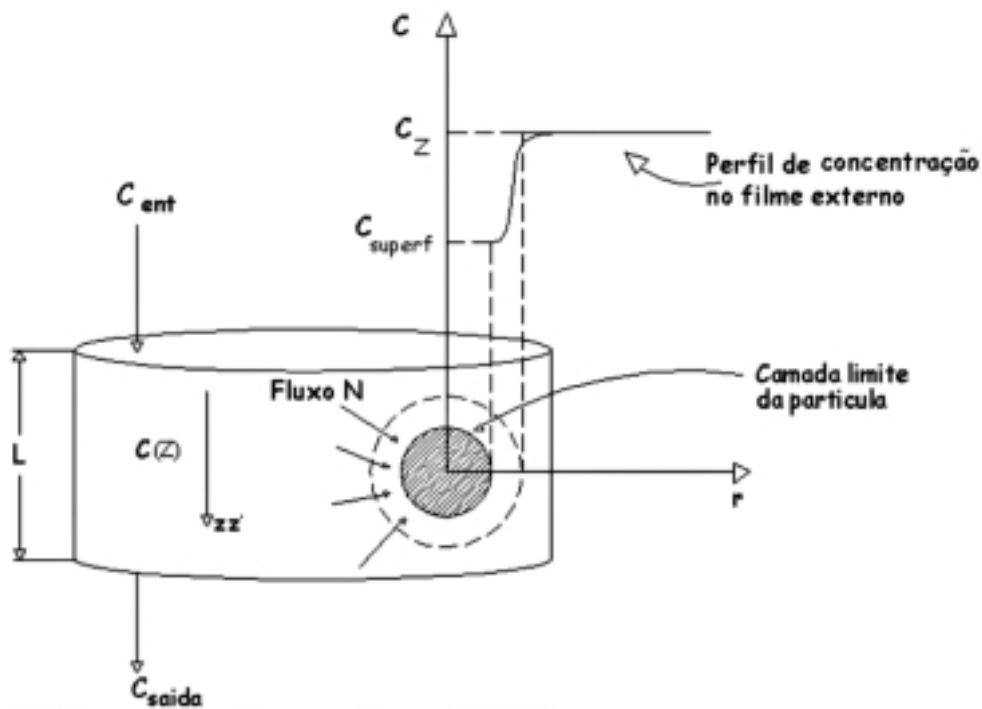


Figura 3.1 – Fluxo molar de difusão do oxigénio.

Em controle difusional é  $C_{sup} \approx 0$ , portanto:

$$G_A = -K_g \cdot a_v \cdot C \quad \dots(3.2)$$

que se escreve em termos de concentração adimensional ( $C^* = C/C_0$ ) na forma:

$$G_A = -K_g \cdot a_v \cdot C_0 C^* \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right] \quad \dots(3.3)$$

Esta equação é válida para qualquer dos dois tipos de reactores (axial, ou radial), mas a solução das respectivas equações da continuidade é que difere, como se verá a seguir.

### 3.1 REACTOR AXIAL

Introduzindo a equação (3.3) atrás na equação (2.29) permite escrever o termo de “geração” na forma:

$$G[H(T) \cdot C^*] = -K_g \cdot a_v \cdot C_0 C^* \quad \dots(3.4)$$

já que nesta situação particular, em que  $C^*$  é a concentração de  $O_2$  na fase gasosa, se tem  $H(T)=1$ ; obtém-se assim a equação (2.31)

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} \right) - \frac{dC^*}{dz^*} - \alpha C^* = 0 \quad \dots(3.5)$$

em que :

$$\alpha = \frac{LK_g a_v}{u} \quad \dots(3.6)$$

A variável  $u$  é a velocidade linear dentro do reactor, logo, nas respectivas condições operatórias de pressão e temperatura. Está relacionado com o correspondente caudal volumétrico  $v$  através de:

$$v = u \cdot \pi \cdot (R_e^2 - R_i^2) \quad \dots (3.7)$$

Em compostagem, à pressão atmosférica, a variação do número total de moles através do reactor é relativamente pequena (para intervalos de tempo suficientemente pequenos) pelo que  $v$  só depende da temperatura do reactor e está relacionado com o caudal volumétrico de alimentação ( $v_0$ ) por

$$v = v_0 \cdot (T/T_0) \quad \dots (3.8)$$

sendo  $T_0$  da alimentação e  $T$  do reactor (suposto isotérmico). Então:

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{v}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2)} = \frac{v_0}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2)} \cdot \frac{T}{T_0} \\
 &= \frac{v_0}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2) \cdot L} \cdot \frac{L \cdot T}{T_0} \\
 &= \frac{L}{\tau} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \dots (3.9)
 \end{aligned}$$

em que  $\tau = V_R / v_0 = \pi \cdot (R_e^2 - R_i^2) \cdot L / v_0$

Substituindo em (3.6):

$$\frac{K_g \cdot a_v \cdot L}{u} = \frac{K_g \cdot a_v \cdot L \cdot \tau \cdot T_0}{L \cdot T} = K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T) \quad \dots (3.10)$$

Para um “vaso fechado” a equação (3.5) tem a solução já deduzida anteriormente (ver equação (2.34)), a qual é (introduzindo a nova fórmula de  $\alpha$  em função do tempo de processamento  $\tau$ ):

$$\boxed{\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \frac{4 \cdot a \cdot e^{\frac{1}{2N_D}}}{(1+a)^2 \cdot e^{\frac{1}{2N_D} \cdot a} - (1-a)^2 \cdot e^{-\frac{1}{2N_D} \cdot a}}} \quad \dots (3.11)$$

em que:

$$a = \sqrt{1 + 4 \cdot N_D \cdot K_g \cdot a_v \cdot \tau \left( \frac{T_0}{T} \right)} \quad \dots (3.12)$$

$$\frac{1}{N_D} = \frac{u \cdot L}{D_a} \quad \dots (3.13)$$

$$\tau = \frac{V_R}{v_0} = \frac{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2) \cdot L}{v_0} \quad \dots (3.14)$$

e  $\tau$  se refere às condições da alimentação do reactor (pressão atmosférica e temperatura  $T_0$ ). As concentrações  $C_{entrada}$  e  $C_{saída}$  são calculadas nas condições de pressão e temperatura ( $T$ ) dentro do reactor.

O valor do coeficiente de transferência de massa no filme externo pode ser calculado pelas correlações empíricas resumidas no ANEXO B; no ANEXO F estão resumidas as propriedades físicas e de transporte necessárias na aplicação destas correlações.

A equação (3.11) pode assumir formas simplificadas em casos especiais, como se verá a seguir.

### 3.1.1 SOLUÇÕES APROXIMADAS PARA O PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO

Desenvolvendo em série a solução rigorosa dada pela equação (3.11) e retendo apenas os primeiros termos, obtém-se:

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} \cong \exp \left[ -\alpha + \alpha^2 \cdot \left( \frac{D_a}{u \cdot L} \right) \right] \quad \dots (3.15)$$

com  $\alpha = K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T)$

Para velocidades de escoamento suficientemente grandes, o transporte convectivo  $(u \cdot C_z)$  sobrepõe-se ao dispersivo  $(-D_a \cdot dC_z/dz)$ ; então  $(D_a/(u \cdot L) \approx 0)$  e a equação (3.15) escreve-se

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \exp(-\alpha) = e^{-K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T)} \quad \dots (3.16)$$

que corresponde a um escoamento puramente “tipo pistão”.

Em determinadas condições experimentais, a variação de concentração de oxigénio ao atravessar o reactor é pequena, como por exemplo, quando se verifica uma ou mais das seguintes condições:

- A velocidade do processo é lenta;
- O volume do reactor é pequeno (reactor diferencial).

Em qualquer dos casos, quando a variação da concentração de oxigénio ao atravessar o reactor é negligenciável, pode considerar-se que  $C_{saída} \approx C_{ent}$ , ou seja, a concentração é aproximadamente constante (e igual à de saída), isto é, tudo se passa como se tratasse dum reactor CSTR com mistura perfeita. É possível mostrar (ver ANEXO C) que a solução da equação (3.5) para este caso, é:

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \frac{1}{1 + K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T)} \quad \dots (3.17)$$

Nestas condições, quando por qualquer motivo a variação da concentração de oxigénio ao longo do reactor é pequena, não é particularmente importante conhecer com exactidão a natureza do escoamento hidrodinâmico, visto que a concentração é dada por equações do tipo da equação (3.16) ou da equação (3.17).

### 3.1.2 UTILIZAÇÃO DO MODELO DIFUSIVO NA PREVISÃO DA EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM

A equação (3.11) que dá a variação de concentração de oxigénio ao longo do reactor foi obtida em condições de estado estacionário. Na prática, essas condições raramente se observam, pelo que haverá que considerar variações temporais. A equação (3.11), ou as correspondentes soluções aproximadas (equações 3.15, 3.16 e 3.17) são válidas em regime pseudo-estacionário, isto é, durante um curto intervalo de tempo  $\Delta t$  em que se podem considerar constantes todos os parâmetros operacionais.

Ao longo do tempo esses parâmetros na realidade variam, mesmo considerando os ensaios isotérmicos que foram realizados na prática. Várias são as razões que podem contribuir para essa variação.

- a) Variação de  $K_g$ : à medida que a fermentação avança, observa-se uma diminuição de volume (mais ou menos acentuada, consoante a natureza do agente de porosidade) da massa reaccional, devido à diminuição do tamanho das partículas ( $d_p$ ). De facto, deve notar-se que  $K_g$  é função de  $d_p$ , através do N.º de Sherwood ( $Sh$ ) ou do factor de Colburn ( $j_D$ )

$$K_g = j_D \cdot \frac{u}{(Sc)^{2/3}} \quad \dots (3.18)$$

$$K_g = Sh \cdot \frac{D}{d_p} \quad \dots (3.19)$$

e tanto  $Sh$  como  $j_D$  são calculados com base no N.º de Reynolds da partícula:

$$Re_p = \frac{u \cdot d_p}{\nu} \quad \dots (3.20)$$

pelo que será de considerar variações de  $d_p$  e  $K_g$ .

b) Varição de  $a_v$ : o valor de  $a_v$  é dado por

$$a_v = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \left[ m_p^2 / m_R^3 \right] \quad \dots (3.21)$$

e tanto  $\varepsilon$  como  $d_p$  variam ao longo do processo.

Para além destas variações, ocorrem frequentes variações no caudal de ar ( $v_0$ ) para controle de oxigenação.

Nestas condições, é necessário dividir o período de compostagem numa série de intervalos de tempo  $\Delta t_i$ , suficientemente pequenos para que se possam considerar uma sucessão de estados estacionários, em cada um dos quais é válida a equação do balanço mássico: equação (3.11) ou equações (3.15), (3.16) e (3.17) e achar as variações instantâneas e cumulativas dos principais parâmetros do processo, como sejam:

- Conversão de sólidos voláteis ( $X_{SV}$ );
- Diâmetro das partículas ( $d_p$ );
- Volume ( $V_R$ ) e porosidade ( $\varepsilon$ ) do leito entre outros.

A natureza previsiva do modelo reside no facto de que , estimando (teoricamente) a variação de concentração de oxigénio através do rector ( $\Delta C_i$ ) para os vários intervalos de tempo ( $\Delta t_i$ ) da sucessão de estados estacionários, é possível prever e calcular a evolução da composição do sistema reaccional.

Assim, uma vez seleccionado o tipo de escoamento através do rector, calculam-se os  $\Delta C_i$  por qualquer das equações (3.11), (3.16) ou (3.17); com este valor é então possível calcular os valores cumulativos das seguintes grandezas, ao fim do n-ésimo intervalo de tempo, com base nas relações estabelecidas no ANEXO D para um intervalo de tempo arbitrário  $\Delta t_i$ :

1) Massa de oxigénio consumida:

$$(\Delta m_{oxig})_n = 0,032 \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i \quad \dots (3.22)$$

em que  $\Delta C_i = (C_{entrada} - C_{saída})$  durante o intervalo  $\Delta t_i$  e  $v_i$  o caudal volumétrico dentro do rector ( $v_i = v_0 \cdot T_i / T_0$ ). O valor de  $\Delta C_i$  é calculado nas condições dentro do rector.

2) Consumo cumulativo de SV:

$$(\Delta m_{SV})_n = 0,032 \cdot \gamma \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i \quad \dots (3.23)$$

3) Grau de conversão de SV:

$$(X_{SV})_n = \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{m_{SV,0}} \quad \dots (3.24)$$

4) Variação de tamanhos das partículas:

$$\frac{d_n}{d_0} = \sqrt[3]{1 - \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot f_{SV,0} \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{m_{SV,0}}} \quad \dots (3.25)$$

ou

$$\frac{d_n}{d_0} = \sqrt[3]{1 - f_{SV,0} \cdot (X_{SV})_n} \quad \dots (3.26)$$

A forma definitiva destas equações depende do termo  $\Delta C_i$  usado. Consideremos os três casos possíveis separadamente:

a) Escoamento com dispersão

$$\Delta C_i = C_{entrada} \left[ 1 - \frac{4 \cdot a \cdot \exp\left(\frac{1}{2N_D}\right)}{(1+a)^2 \cdot \exp\left(\frac{a}{2N_D}\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-\frac{a}{2N_D}\right)} \right] \quad \dots (3.27)$$

b) Escoamento pistão

$$\Delta C_i = C_{entrada} [1 - \exp(-K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_o/T))] \quad \dots (3.28)$$

c) Escoamento com mistura perfeita:

$$\Delta C_i = C_{entrada} \cdot \frac{K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_o/T)}{[1 + K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_o/T)]} \quad \dots (3.29)$$

Nestas expressões  $C_{ent}$  é a concentração de oxigénio à entrada do reactor mas já dentro deste, ou seja, à temperatura  $T(K)$  do reactor, suposto isotérmico. Assim, se for  $y_0$  a fracção molar de oxigénio na alimentação do reactor, tem-se:

$$C_{entrada} = \frac{y_0 \times 10^3}{22,41 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)} \left[ \frac{mole(O_2)}{m^3 \text{ (alimentação gasosa)}} \right]$$

ou seja,

$$C_{entrada} = 1,2182 \times 10^4 \cdot \frac{y_0}{T} \quad \dots (3.30)$$

No caso particular de a alimentação ser ar atmosférico:

$$C_{entrada} = \frac{0,21 \times 10^3}{22,41 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)} = \frac{2558}{T} \left[ \frac{mole(O_2)}{m^3 (ar)} \right] \quad \dots (3.31)$$

em que  $T$  é a temperatura do reactor em  $K$ .

Por exemplo, a conversão de  $SV$ , de acordo com a equação (3.24) seria dada, no modelo pistão, por:

$$(X_{SV})_n = \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot C_{entrada} \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta t_i \cdot \left(1 - e^{-[K_s \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T)]_i}\right)}{m_{SV,0}} \quad \dots (3.32)$$

em que  $C_{entrada}$  é dada pela equação (3.30),  $\gamma$  é o factor estequiométrico ( $k_g(SV)$  degradados por  $k_g(O_2)$  consumido) e  $m_{SV,0}$  a massa seca (kg) de  $SV$  no início do ensaio. A equação (3.26) dar-nos-ia a variação de tamanho:

$$\frac{d_n}{d_0} = \sqrt[3]{1 - \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot C_{entrada} \cdot \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta t_i \cdot \left(1 - e^{-[K_s \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0/T)]_i}\right)}{m_{SV,0}}} \quad \dots (3.33)$$

sendo  $m_{S,0}$  a massa de sólidos totais secos iniciais ( $SV + cinzas$ ).

### 3.1.3 PREVISÃO DO REGIME DIFUSIVO A PARTIR DE GRANDEZAS OBSERVÁVEIS

Uma grandeza “observável” é aquela que se pode medir (ou calcular) directamente a partir de dados experimentais medidos.



Em compostagem, uma grandeza observável conveniente é a velocidade instantânea de consumo de oxigénio:

$$r_{obs} = v \cdot (C_{entrada} - C_{saída}) \left[ \frac{mole(O_2)}{s} \right] \quad \dots (3.34)$$

em que  $v$ ,  $C_{entrada}$  e  $C_{saída}$  são calculados à temperatura do reactor; o valor de  $v$  é calculado por  $v = v_0 \cdot (T/T_0)$ .

Num vaso com mistura perfeita,  $r_{obs}$  representa o valor instantâneo e local (dentro do reactor, igual ao de saída), para qualquer outro escoamento em que a concentração de reagente varie entre a entrada e a saída do reactor, o valor  $r_{obs}$  representa um valor médio dentro do reactor.

Na prática, há vantagem em usar na equação (3.34) a variável adimensional  $X_{O_2}$  (grau de conversão de  $O_2$ ) em vez concentrações molares.

Assim, a equação (3.34) pode escrever-se:

$$r_{obs} = v \cdot C_{entrada} \cdot \left( 1 - \frac{C_{saída}}{C_{entrada}} \right) = v \cdot C_{entrada} \cdot X_{O_2} \quad \dots (3.35)$$

e  $C_{entrada}$  de oxigénio pode calcular-se pela equação já conhecida, equação (3.30):

$$C_{entrada} = 1,2182 \times 10^4 \cdot \frac{y_0}{T} \left[ \frac{mol(O_2)}{m^3} \right]$$

e como  $v = v_0 \cdot (T/T_0)$ , então:

$$r_{obs} = \frac{1,2182 \times 10^4}{T_0} \cdot y_0 \cdot v_0 \cdot X_{O_2} \left[ \frac{mole}{s} \right] \quad \dots (3.36)$$

Em alternativa, notando que o produto

$$v \cdot C_{entrada} = F_{O_2} \left[ \frac{mole(O_2)}{s} \right] \quad \dots (3.37)$$

é o caudal molar de oxigénio à entrada, a equação (3.36) pode escrever-se:

$$r_{obs} = F_{O_2} \cdot X_{O_2} \quad \dots (3.38)$$

**NOTA:** Para o caso de ar atmosférico  $y = 0,21$ , logo a equação (33) dá:

$$r_{obs} = 9,37 \cdot y_0 \cdot v_0 \cdot X_{O_2} \left[ \frac{\text{moles}}{s} \right] \quad \dots (3.39)$$

Falta agora encontrar uma relação entre a observável ( $r_{obs}$ ) e os parâmetros do modelo que descreve a velocidade e variação do processo de compostagem ao longo do reactor. Quando existe uma camada limite externa de concentração de oxigénio, então:

$$\left( \begin{array}{c} \text{velocidade} \\ \text{global} \\ \text{processo} \end{array} \right) = N \cdot a_v \cdot V_R = K_g (C_{gás} - C_{superf}) \cdot a_v \cdot V_R \quad \dots (3.40)$$

que é por definição, o valor de  $r_{obs}$ :

$$r_{obs} = K_g \cdot (C_{gás} - C_{superf}) \cdot a_v \cdot V_R \quad \dots (3.41)$$

Com esta equação é possível estimar  $K_g$  desde que se conheça  $(C_{gás} - C_{superf})$ , ou vice-versa.

#### **Cálculo de $K_g$ observável:**

A equação (37) rearranjada dá:

$$K_g = \frac{r_{obs}}{(C_{gás} - C_{superf}) \cdot a_v \cdot V_R} \quad \dots (3.42)$$

O valor de  $C_{superf}$  não é uma “observável”, pelo que a equação anterior só tem interesse prático no caso limite de controle difusional puro, ou seja, quando  $C_{superf} \approx 0$ . Então:

$$K_g = \frac{r_{obs}}{C_{gás} \cdot a_v \cdot V_R} \quad \dots (3.43)$$

em que  $C_{gas}$  será um valor médio ao longo do reactor, correspondente a  $r_{obs}$ ; para pequenas conversões de oxigénio é razoável usar:

$$C_{gás} \cong \frac{C_{entrada} + C_{saída}}{2} \quad \dots (3.44)$$

e a equação (3.43) escreve-se:

$$K_g \cong \frac{2 \cdot r_{obs}}{(C_{entrada} + C_{saída}) \cdot a_v \cdot V_R} \quad \dots (3.45)$$

Na aplicação prática desta equação convém usar uma das formas da equação (3.36) ou da equação (3.38) para calcular  $r_{obs}$ . Então:

$$K_g = \frac{2 \cdot v \cdot (C_{entrada} - C_{saída})}{(C_{entrada} + C_{saída}) \cdot a_v \cdot V_R} \quad \dots (3.46)$$

e passando para fracções molares de oxigénio (ou % volumétricas)

$$K_g = \frac{2 \cdot v_0 \cdot (y_0 - y_{saída}) \cdot (T/T_0)}{(y_0 + y_{saída}) \cdot a_v \cdot V_R} \quad \dots (3.48)$$

É importante analisar os limites de erro do  $K_g$  assim calculado. Uma vez que na equação (3.42) o valor de  $(C_{gás} - C_{superf})$  aparece em denominador, ao considerar  $C_{superf} \approx 0$  estamos a sobrestimar  $K_g$ ; o valor de  $K_g$  assim obtido a partir de observáveis, é portanto o limite superior. Este valor deve então, ser comparado com o valor estimado por meio das correlações empíricas existentes (ver ANEXO B), de modo a permitir-nos concluir sobre a existência ou não de um regime difusional controlador. Assim:

- a) Se  $K_g$  ("observado")  $\geq K_g$  (correlações) é uma confirmação dos pressupostos que levaram à obtenção da equação inicial, equação (3.42), ou seja, de que há controlo difusional;
- b) Se  $K_g$  ("observado")  $< K_g$  (correlações), então não pode haver controle difusional e os pressupostos que conduziram à equação (3.42) para cálculo de  $K_g$  não são aplicáveis. Sendo assim, o teste é inconclusivo, apenas dando uma indicação de que poderá haver controle cinético.

### **Cálculo de $K_g$ teórico**

A partir das equações (3.18) e (3.19), calcula-se  $K_g$  com base no  $d_p$  obtido experimentalmente. O  $d_p$  experimental provém da aplicação da equação (3.26), utilizando o  $X_{SV}$  obtido durante as experiências laboratoriais.

Na Figura 3.2 está esquematizado o algoritmo de cálculo que permite fazer a previsão da evolução do processo de compostagem utilizando o modelo difusivo.

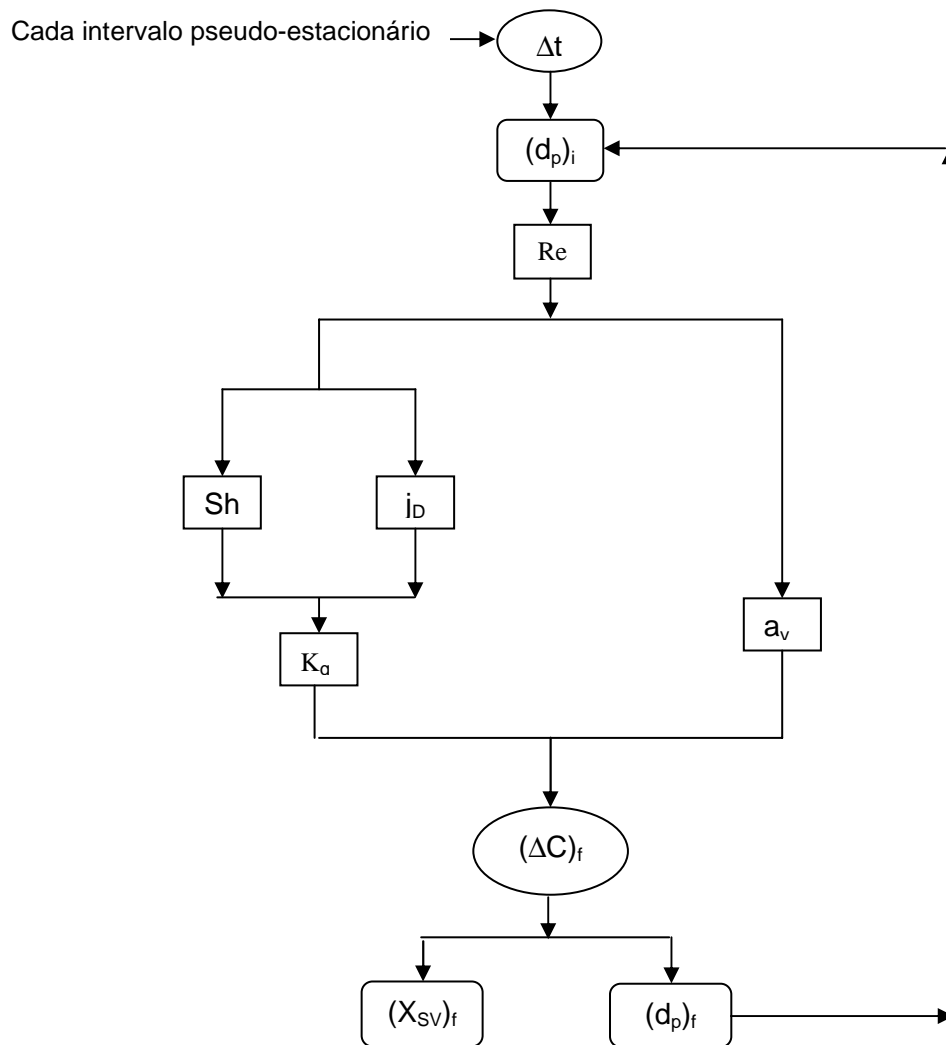


Figura 3.2 – Algoritmo de cálculo na previsão da evolução do processo de compostagem utilizando o modelo difusivo

### 3.2 Reactor radial

O raciocínio para obter o perfil de concentração de oxigênio na fase gasosa ao longo da coordenada radial do reactor cilíndrico é idêntico ao caso axial, e envolve a integração da equação da continuidade já conhecida (equação (2.52), da secção 2.2.3). Nesta equação substitui-se a função  $G$  na sua forma dada anteriormente:

$$G = -K_g \cdot a_v \cdot C_0 C^* \longrightarrow \text{equação (3.4) da Secção (3.1)}$$

obtendo-se então:

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dr^{*2}} \right) + (N_D - 1) \frac{1}{r^*} \left( \frac{dC^*}{dr^*} \right) - \frac{K_g a_v R_e}{u_e} C^* = 0 \quad \dots (3.48)$$

para a qual não é conhecida, contudo, nenhuma solução analítica. São possíveis algumas soluções simplificadas, como se descreve a seguir.

É possível encontrar uma, para o caso em que é possível desprezar a dispersão axial, caso em que a equação integrada do reactor, é da forma:

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = e^{-K_g a_v \tau (T_0 / T)} \quad \dots (3.49)$$

como se mostra no ANEXO I no final deste capítulo.

Esta equação é exactamente igual à obtida em idênticas condições, mas para escoamento axial, equação (3.16) da Secção 3.1; o valor de  $\tau$  é calculado da mesma maneira (equação (3.14) da Secção 3.1).

A conclusão que se tira é que o cálculo do grau de conversão de oxigénio ao atravessar o sistema de compostagem, é independente do escoamento ser radial ou axial, desde que se possa desprezar a dispersão, numa primeira aproximação. De certo modo era de esperar, já que o tempo de processamento (arbitrariamente referido ao cilindro interior) é o mesmo.

Identicamente é possível mostrar (ver ANEXO I) que, para pequenas conversões de oxigénio ao atravessar o reactor, a equação (3.17) se pode escrever:

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} \approx \frac{1}{1 + K_g a_v \tau (T_0 / T)} \quad \dots (3.50)$$

quando se aproxima o desenvolvimento em série do logaritmo ao primeiro termo apenas. A equação anterior é a mesma que se obteria se (continuando a desprezar a dispersão axial) o escoamento fosse com mistura completa.

As equações (3.49) e (3.50) permitem concluir que, na ausência de dispersão axial significativa, e pequenas conversões de oxigénio através do reactor, a conversão de oxigénio não é significativamente afectada pela natureza do escoamento (pistão, ou mistura perfeita) no interior do reactor de contacto, nem tão pouco pela direcção do escoamento (axial, radial).

#### 4 MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: I – PENETRAÇÃO TOTAL

Neste capítulo desenvolver-se-á o modelo de penetração total considerando separadamente os casos assintóticos de reacções de ordem zero e ordem unitária na equação mais geral de Monod.

Considerando apenas os casos limite da cinética de Monod, para os quais é possível posteriormente uma solução analítica, para a equação da continuidade no reactor cilíndrico de fluxo axial, cuja cinética completa é:

$$-r_p = \frac{\mu_m X}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad \left[ \frac{\text{moles}}{\text{s} \cdot \text{m}^3_p} \right] \quad \dots (4.1)$$

1º Caso: Ordem zero  $K_s \ll S$

$$-r_p \cong \frac{\mu_m X}{Y} \quad \dots (4.2)$$

Se puder considerar:

$$\frac{\mu_m X}{Y} = \text{const} = k_2 \quad \dots (4.3)$$

então:

$$-r_p \cong k_2 \quad \dots (4.4)$$

2º Caso: Ordem 1  $K_s \gg S$

$$-r_p = \frac{\mu_m X}{Y} \cdot \frac{S}{K_s} \quad \dots (4.5)$$

Se puder considerar:

$$\frac{\mu_m X}{Y \cdot K_s} \approx \text{const} = k_1 \quad \dots (4.6)$$

vem:

$$-r_p \cong k_1 \cdot S \quad \dots (4.7)$$

Nestas equações  $S$  é a concentração de substrato dissolvido. Tratando o oxigénio como substrato então

$$S \equiv C_{Oxig.dissolvido} \equiv C_{diss}$$

#### 4.1 CINÉTICA DE ORDEM ZERO

Considera uma reacção de ordem zero ocorrendo no interior duma partícula (Figura 4.1). O que alimenta o processo reaccional é a difusão do oxigénio a partir da fase gasosa “bulk”. Admite-se que:

1. o substrato se dissolve e/ou hidroliza facilmente, mais depressa do que é consumido por reacção química. Nestas condições tudo se passa como se ele estivesse disponível em todo o interior da partícula;
2. a reacção é suficientemente rápida, comparativamente à difusão do oxigénio no interior, de tal modo que se gera um perfil de concentração de oxigénio do tipo indicado na figura. O substrato constitui um “sink” para o oxigénio, pelo que a concentração deste diminui progressivamente para o interior. A difusão do oxigénio (seja nos poros arejados seja no biofilme) pode ser caracterizada por  $D_e$ ;

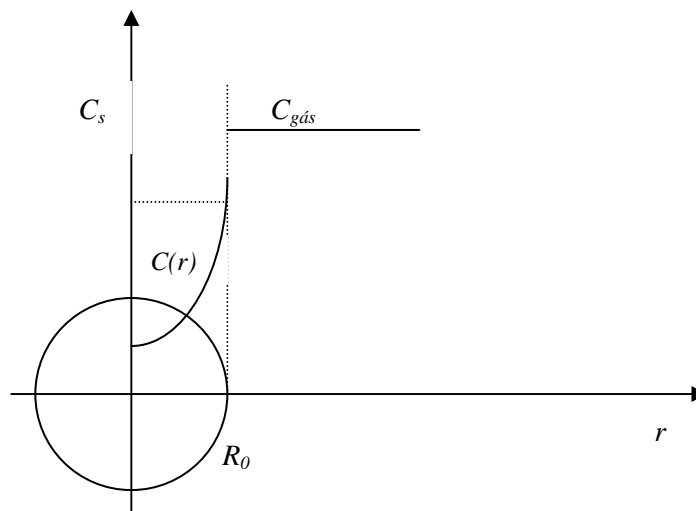


Figura 4.1 – Perfil de concentração de oxigénio numa partícula com penetração total

3. a disponibilidade do substrato é tal que a cinética do processo não depende da sua concentração, mas somente da do oxigénio;
4. a cinética da reacção com oxigénio é de pseudo-ordem zero, caracterizada pela constante:

$$k_2 [mole (O_2)/(s \cdot m_p^3)]$$

O objectivo principal nesta modelização é a obtenção do perfil de concentração de oxigénio intrapartícula com vista a integrá-lo na equação da continuidade do reaktor e determinar as constantes cinéticas.

#### 4.1.1 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OXIGÉNIO (INTRAPARTÍCULA)

Aqui retomamos a equação do balanço mássico numa partícula (equação da continuidade da partícula), equação (2.9) em que se introduz neste caso particular:

$$R_A = -k_2 \left[ \frac{mole}{s \cdot m_p^3} \right] \quad \dots(4.8)$$

obtendo-se então:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC}{dr} - k = 0 \quad \dots (4.9)$$

com :  $k = \frac{k_2}{D_e}$

Nesta equação  $C$  é a concentração de oxigénio na fase gasosa dos poros internos; embora a reacção ocorra em fase líquida (biofilme recobrindo a superfície interna dos poros), devido a que a cinética não é explicitamente função de concentração (por ser de ordem zero), não é necessário fazer intervir a Lei de Henry ou o coeficiente de partição (o que não acontece quando é de ordem unitária ou intermédia do tipo Monod).

Para integrar a equação (4.9) fazer a substituição da variável:

$$C^* = \frac{dC}{dr} \quad \dots (4.10)$$



$$\frac{dC^*}{dr} + \frac{2}{r}C^* = k \quad \dots (4.11)$$

Usando o factor integrante:

$$e^{\int \frac{2}{r} dr} = e^{2 \ln r} = e^{\ln(r^2)} = r^2 \quad \dots (4.12)$$

para multiplicar ambos os membros da equação (4.11):

$$r^2 \frac{dC^*}{dr} + r^2 \frac{2}{r}C^* = r^2 k$$

$$\frac{d}{dr}(r^2 C^*) = r^2 k$$

$$\int d(r^2 C^*) = \int r^2 k dr + C_1$$

$$r^2 C^* = k \frac{r^3}{3} + C_1$$

$$C^* = k \frac{r}{3} + \frac{C_1}{r^2}$$

Retomar a equação (4.10):

$$\frac{dC}{dr} = \frac{k}{3}r + \frac{C_1}{r^2} \quad \dots(4.13)$$

que se integra por separação de variáveis:

$$C = \int \left( \frac{k}{3}r + \frac{C_1}{r^2} \right) dr + C_2$$

$$C = \frac{k}{6}r^2 - \frac{C_1}{r} + C_2 \quad \dots (4.14)$$

Condições fronteira:

$$r = 0 \therefore (dC/dr) = 0 \quad \dots (4.15)$$

$$r = R_0 \therefore C = C_s (= C_{gás}) \quad \dots (4.16)$$

A condição (4.15) implica simetria de perfil, uma vez que não há difusão ( $dC/dr$ ) para além do centro; a condição (4.16) supõe que a concentração na superfície da partícula é igual à do “bulk” gás visto não haver controle difusional no filme gasoso externo. Tem-se então:

$$(15) \rightarrow 0 = \frac{k}{3}(0) + \frac{C_1}{(0)}, \quad \text{da equação (4.13)}$$

$$(16) \rightarrow C_s = \frac{k}{6}R_0^2 - \frac{C_1}{R_0} + C_2, \quad \text{da equação (4.14)}$$

tirando-se:

$$C_1 = 0 \quad \dots (4.17)$$

$$C_2 = C_s - \frac{k}{6}R_0^2 \quad \dots (4.18)$$

logo:

$$C = \frac{k}{6}r^2 - \frac{k}{6}R_0^2 + C_s \quad \dots (4.19)$$

ou:

$$\boxed{C(r) = \frac{k}{6}(r^2 - R_0^2) + C_s} \quad \left[ \frac{\text{mole}(O_2)}{m_r^3} \right] \quad \dots (4.20)$$

com  $k = \frac{k_2}{D_e}$

#### 4.1.2 UTILIZAÇÃO DUMA “OBSERVÁVEL” DO SISTEMA

Para confirmação das equações do modelo e do reactor ver-se-á mais adiante a necessidade de utilizar uma “observável” do sistema. A “observável” mais conveniente é:

$$r_{obs} = \left( \frac{\text{mole}}{s} \right)_r = v(C_{ent} - C_{saída}) \quad \dots (4.21)$$

ou seja, o número de moles de oxigénio que reagem por unidade de tempo, num determinado instante, dentro do reactor. Num processo relativamente lento como o da compostagem, em que se pode considerar o sistema em estado pseudo-estacionário, e em que a variação de concentração entre a entrada e saída é pequena, a equação (4.21) dá uma velocidade instantânea praticamente em qualquer ponto do reactor; se a variação for grande, aquela equação dará uma velocidade média dentro do reactor.

Interessa geralmente, para efeitos de testar o modelo, relacionar  $r_{obs}$  medida experimentalmente com uma grandeza (desconhecida) do sistema. Neste caso esta grandeza é  $k_2$  Assim:

$$r_{obs} = \left( \frac{mole}{s} \right)_r = \left( \frac{mole}{s \cdot m^3_p} \right) \left( \frac{m^3_p}{m^3_r} \right) (m^3_r) \quad \dots (4.22)$$

$$r_{obs} = k_2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V_R \quad \dots (4.23)$$

Assim a “observável”  $r_{obs}$  poderá servir para calcular, ou estimar a cinética reaccional  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{r_{obs}}{(1 - \varepsilon) \cdot V_R} = \frac{v(C_{ent} - C_{saída})}{(1 - \varepsilon) \cdot V_R} \quad \dots (4.24)$$

Veremos contudo mais adiante que, no caso particular de  $k_2$ , será mais útil e rigoroso usar a equação do reactor.

#### 4.1.3 TESTES AO MODELO DE PENETRAÇÃO COMPLETA

##### **Condição de penetração total**

Se a cinética não for tão grande que crie um núcleo anóxico, haverá oxigénio em todo o interior, e portanto no centro da partícula. Assim a condição de penetração total é que, na equação (4.20) se verifique:

$$(r = 0) \rightarrow C_{centro} = \frac{k}{6} (0 - R_0^2) + C_s \geq 0$$

ou seja:

$$C_s \geq \frac{k}{6} R_0^2$$

logo:

$$C_s \geq \frac{k_2 R_0^2}{6 D_e} \quad \dots (4.25)$$

e usando a “observável”  $r_{obs}$  definida na Secção 3.3.2 anterior:

$$C_s \geq \frac{r_{obs} \cdot R_0^2}{D_e (1 - \varepsilon) \cdot V_R} \quad \dots (4.26)$$

A maior probabilidade de a difusão interna de oxigénio controlar o processo global e portanto não se verificar penetração total é nos picos de velocidade, ou seja quando se tem  $r_{obs, máx}$ . Normalmente bastará verificar o primeiro pico de dióxido de carbono na fase

termófila. Então, se mesmo nesta situação mais desfavorável de penetração de oxigênio se continuar a verificar a relação:

$$C_S \geq \frac{(r_{obs,máx}) \cdot R_0^2}{D_e(1-\varepsilon) \cdot V_R} \quad \dots (4.27)$$

em que

$$C_S = C_{gás} \quad (\text{admitindo que não há controle difusional externo na camada limite gasosa})$$

então o modelo de penetração total é válido. Caso contrário é de supor a existência dum núcleo anóxico e deve considerar-se antes um modelo de biofilme. Este teste implica naturalmente que se disponha dum valor fiável para  $D_e$ .

### **Condição de penetração parcial**

Outro processo de testar o modelo de penetração total é pela negativa, ou seja, pela verificação de penetração parcial (Figura. 2.6). Em penetração parcial verifica-se um núcleo anóxico à distância  $r_c$  do centro, que é dada implicitamente pela eq. (4.19):

$$0 = \frac{k}{6} r_c^2 - \frac{k}{6} R_0^2 + C_S$$

donde:

$$\left( \frac{r_c}{R_0} \right)^2 = 1 - \frac{6D_e C_S}{k_2 R_0^2}$$

A espessura da zona anóxica será então:

$$r_c = R_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{6D_e C_S}{k_2 R_0^2}} \quad \dots (4.28)$$

Tomando o momento mais propício ao desenvolvimento desta zona como o primeiro pico de dióxido de carbono (termófila), ou seja, usando a “observável”:

$$(r_{obs,máx}) = k_2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V_R$$

será:

$$r_{C,máx} = R_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{6D_e C_s (1 - \varepsilon) V_R}{(r_{obs,máx}) R_0^2}} \quad \dots (4.29)$$

Se  $r_c \geq 0$  então é de considerar a existência dum núcleo anóxico e portanto a utilização dum modelo de biofilme.

### **Tamanho crítico duma partícula**

A terceira e última maneira de confirmar a validade dum modelo de penetração total é considerar o tamanho crítico (máximo) de partículas, a partir do qual a difusão de oxigénio para o centro está limitada, formando-se um núcleo anóxico.

Esta situação, como já se referiu antes, a ocorrer, ocorrerá com maior probabilidade nos picos de velocidade na fase termófila caracterizados por  $r_{obs,máx}$ . O raciocínio é o seguinte: para partículas finas é de esperar penetração total de oxigénio, mas à medida que o diâmetro aumenta pode haver dificuldade em o oxigénio chegar ao centro, criando-se assim um núcleo anóxico. Poderá portanto haver um tamanho máximo  $R_{0,máx}$  a partir do qual deixa de haver penetração total. Da equação (4.20) o tamanho máximo para haver penetração total é quando  $C_{centro} = 0$ , ou seja:

$$(r = 0) \rightarrow C_{centro} = \frac{k}{6} (0 - R_0^2) + C_s \geq 0 \quad \dots (4.30)$$

donde:

$$R_0 = \sqrt{\frac{6D_e C_s}{k_2}} \quad \dots (4.31)$$

A partir deste diâmetro só haverá penetração parcial; este é portanto o máximo para haver penetração total. Assim, a condição de penetração total será expressa por:

$$R_{0,máx} = \sqrt{\frac{6D_e C_s}{k_2}} \quad \dots (4.32)$$

Se as partículas usadas tiverem diâmetro  $R_0$  então o critério será:

$$(a) R_0 < R_{0,máx} = \sqrt{6D_e C_s / k_2} : \text{há penetração total} \quad \dots (4.33)$$

$$(b) R_0 > R_{0,máx} = \sqrt{6D_e C_s / k_2} : \text{há penetração parcial} \quad \dots (4.34)$$

No caso (b) deverá considerar-se a hipótese de um modelo de penetração parcial (por exemplo de biofilme).

Nestas equações:

$$C_s = C_{gás}$$

$$k_2 = \frac{(r_{obs,máx})}{(1-\varepsilon) \cdot V_R}$$

logo a equação (4.25) escreve-se:

$$R_{0,máx} = \sqrt{\frac{6D_e C_{gás} (1-\varepsilon) V_R}{(r_{obs,máx})}} \quad \dots (4.35)$$

Notar que a condição para haver penetração total, equação (4.33), se pode escrever:

$$R_0 \leq \sqrt{\frac{6D_e C_s}{k_2}} \quad \dots (4.36)$$

que, no fundo, é formalmente idêntica à equação (4.25) que exprimia o primeiro teste de penetração total. Os dois raciocínios de facto não são independentes, e constituem duas maneiras alternativas de “ver” a penetração total.

Se nenhum destes três testes indiciar penetração total, então será de considerar explicar o comportamento do sistema por meio dum modelo de penetração parcial (por exemplo, de biofilme).

### **Estimativa da cinética de ordem zero ( $k_2$ )**

Como foi referido na Secção 4.1.2, o valor de  $k_2$  pode ser estimado a partir da “observável”  $r_{obs}$ :

$$k_2 = \frac{r_{obs}}{(1-\varepsilon) \cdot V_R} \quad \dots (4.37)$$

em que

$$r_{obs} = v(C_{ent} - C_{saída}) \quad .$$

Em princípio será possível calcular um conjunto de valores de  $k_2$  ao longo do processo de compostagem, usando a equação (4.23). É provável contudo que se observe grande dispersão nos resultados, dificultando a sua análise.

Nestas condições, talvez seja preferível usar o conjunto dos dados experimentais, para um dado ensaio, por exemplo a curva  $X_{SV}$  vs.  $t$ , para estimar o valor de  $k_2$  que minimiza o somatório dos quadrados dos desvios entre a curva experimental e a prevista teoricamente. No entanto para conhecer a equação teórica será necessário deduzir a equação do balanço mássico do reactor, como se verá na secção a seguir.

#### 4.1.4 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE DO REACTOR AXIAL: CÁLCULO DA CONSTATANTE $k_2$

Retomemos a equação da continuidade na forma adimensional, equação (2.30) em que  $G$  é a velocidade de formação por unidade de volume de reactor; ela está relacionada com a cinética  $k_2$  de ordem zero, da seguinte maneira:

$$\left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m^3_r} \right) = \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m^3_p} \right) \left( \frac{m^3_p}{m^3_r} \right)$$

$$G = -k_2(1 - \varepsilon) \quad \dots (4.38)$$

em que  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

Substituindo a equação anterior na equação da continuidade, obtém-se

$$\left( \frac{D_a}{uL} \right) \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - \frac{k_2(1 - \varepsilon)L}{u \cdot C_0} = 0 \quad \dots (4.39)$$

Fazendo as substituições:

$$A = \frac{D_a}{uL} \quad \dots (4.40)$$

$$B = \frac{k_2(1 - \varepsilon)L}{u \cdot C_0} \quad \dots (4.41)$$

a equação (4.39) escreve-se:

$$A \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - B = 0 \quad \dots (4.42)$$

que se pode rearranjar em:

$$A \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} = B$$

ou ainda:

$$\frac{d}{dz^*} \left( A \cdot \frac{dC^*}{dz^*} - C^* \right) = B \quad \dots (4.43)$$

equação esta que se pode integrar em dois passos, já que A e B são constantes. Numa primeira integração obtém-se:

$$A \cdot \frac{dC^*}{dz^*} - C^* = Bz^* + C'_1 \quad \dots (4.44)$$

em que  $C'_1$  é a constante de integração.

A eq. (4.44) pode por-se na forma:

$$\frac{dC^*}{dz^*} - \frac{1}{A} C^* = \frac{Bz^*}{A} + C_1 \quad C_1 = C'_1 / A \quad \dots (4.45)$$

que se integra pelo factor integrante:

$$e^{\int \frac{1}{A} dz^*} = e^{\frac{z^*}{A}}$$

Assim, multiplicando ambos os membros da equação (4.45) por  $e^{-\left(\frac{z^*}{A}\right)}$  tem-se, sucessivamente:

$$e^{-\left(\frac{z^*}{A}\right)} \cdot \frac{dC^*}{dz^*} - e^{-\left(\frac{z^*}{A}\right)} \cdot \frac{1}{A} C^* = \frac{B}{A} \cdot z^* \cdot e^{-\left(\frac{z^*}{A}\right)} + C_1 \cdot e^{-\left(\frac{z^*}{A}\right)}$$

$$\frac{d}{dz^*} \left( e^{\frac{-z^*}{A}} \cdot C^* \right) = \frac{B}{A} \cdot z^* \cdot e^{\frac{-z^*}{A}} + C_1 \cdot e^{\frac{-z^*}{A}}$$

$$\int d \left( e^{\frac{-z^*}{A}} \cdot C^* \right) = \int \frac{B}{A} \cdot z^* \cdot e^{\frac{-z^*}{A}} dz^* + \int C_1 \cdot e^{\frac{-z^*}{A}} dz^* + C_2$$

e resolvendo e simplificando:

$$C^* = -Bz^* - AB - AC_1 + C_2 e^{\frac{z^*}{A}} \quad \dots (4.46)$$



Usando as “condições de Danckwerts” para um vaso fechado:

$$z^* = 0 \therefore -A \cdot \frac{dC^*}{dz^*} + C^* = 1 \quad \dots (4.47)$$

$$z^* = 1 \therefore \frac{dC^*}{dz^*} = 0 \quad \dots (4.48)$$

tem-se, sucessivamente:

(a)  $z^* = 0$

Da eq. (4.44) tira-se:

$$A \cdot \frac{dC^*}{dz^*} - C^* = Bz^* + C'_1$$

ou seja:

$$-A \cdot \frac{dC^*}{dz^*} + C^* = -Bz^* - C'_1 \quad \dots (4.49)$$

e fazendo intervir a condição da equação (4.47):

$$1 = -Bz^* - C'_1$$

donde:  $C'_1 = -Bz^* - 1$

e para  $z^* = 0$  é:

$$C'_1 = -1 \quad \dots (4.50)$$

(b)  $z^* = 1$

Derivando a equação (4.46):

$$\frac{dC^*}{dz^*} = -B + \frac{C_2}{A} e^{\frac{z^*}{A}}$$

e introduzindo a condição da equação (4.48):

$$0 = -B + \frac{C_2}{A} e^{\frac{1}{A}}$$

donde:

$$C_2 = AB \cdot e^{-1/A} \quad \dots (4.51)$$

Substituindo as constantes  $C'_1$  e  $C_2$  na eq. (4.46), obtém-se o perfil de concentração ao longo do reactor:

$$C^* = -Bz^* + 1 + AB \left( e^{\frac{z^*-1}{A}} - 1 \right)$$

e revertendo para as variáveis originais:

$$\frac{C(z)}{C_0} = -B \frac{z}{L} + 1 + AB \left( e^{\frac{z^*-L}{AL}} - 1 \right) \quad \dots (4.52)$$

À saída do reactor ( $z=L$ ):

$$\begin{aligned} \frac{C_L}{C_0} &= -B + 1 \\ \frac{C_L}{C_0} &= 1 - \frac{k_2(1-\varepsilon)L}{uC_0} \end{aligned} \quad \dots (4.53)$$

ou:

$$C_L = C_0 - \frac{k_2(1-\varepsilon)L}{u}$$

ou:

$$\Delta C = C_0 - C_L = \frac{k_2(1-\varepsilon)L}{u} \quad \dots (4.54)$$

que surpreendentemente não faz intervir a intensidade de dispersão  $D_a/uL$ . A razão poderá estar no facto de que tratando-se duma reacção de ordem zero, em que a velocidade não depende da concentração, logo do efeito de “backmixing” ou de mistura/dispersão, a conversão final não é afectada pela intensidade de dispersão existente no vaso.

De facto se observarmos com mais atenção a equação (4.53) é precisamente a equação dum *PFR* com ordem zero!... Assim a dispersão em reacções de ordem zero não afecta a conversão final, como seria intuitivo.

A equação (4.54) permite prever a variação teórica da concentração de oxigénio num reactor axial com cinética de ordem zero. O valor de  $\Delta c$  por sua vez permite estimar, ou prever, a curva teórica no modelo de penetração total, da evolução da conversão de sólidos voláteis ( $X_{SV}$ ) e do tamanho das partículas, ao longo do tempo, para um dado

ensaio de compostagem (relembrar Secção 3.1.2 do Capítulo 3). Nestas condições, partindo duma curva experimental de  $X_{SV}$  vs.  $(t)$  é possível compará-la com as diversas curvas teóricas equivalentes geradas por diferentes valores de  $k_2$ , ao utilizar a equação (4.54). O valor de  $k_2$  que origina uma curva cujo somatório dos quadrados (relativamente à curva experimental) é mínimo, é o valor de  $k_2$  da cinética procurado.

Comparando com o processo de cálculo de  $k_2$  a partir da “observável” ( $r_{obs}$ ), este método parece ser mais fiável, para situações em que o modelo de penetração total é válido.

OBS.: Pode acontecer que ao longo dum mesmo ensaio a cinética passe para ordem 1, e nesse caso tem de usar-se a teoria exposta na Secção 4.2. Só a análise dos resultados permite tirar conclusões.

## 4.2 CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA

### 4.2.1 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO OXIGÉNIO (INTRAPARTÍCULA)

O perfil de oxigénio no interior da partícula é o indicado na Figura 4.2. Por razões que se verão mais adiante interessa relacionar a concentração de oxigénio na fase gasosa “bulk” ( $C_g$ ) com a concentração de oxigénio dissolvido à superfície da partícula, em equilíbrio com a fase gasosa. Admitindo que não há controle difusivo na camada limite externa gasosa da partícula, a relação entre aquelas grandezas obedece à lei de Henry:

$$C_{\text{dissolvido à superfície}} = H(T) \cdot C_g \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{m}^3 f} \right] \quad \dots (4.55)$$

como foi referido no ANEXO F.

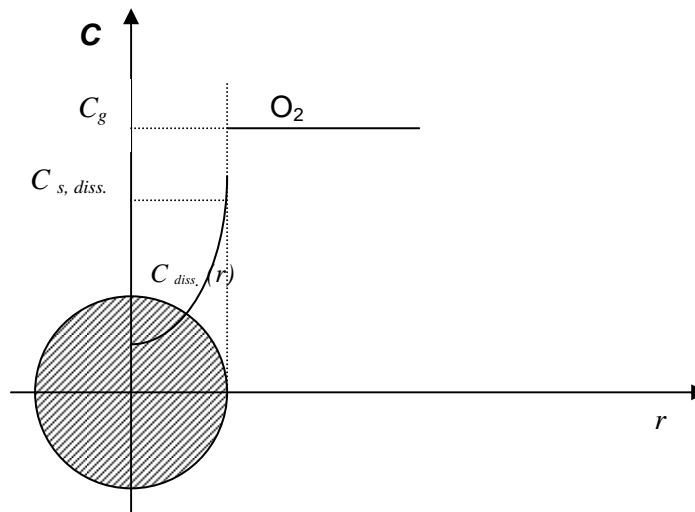


Figura 4.2 – Perfil de concentração de oxigénio no interior de uma partícula

Então no caso de 1ª ordem, a cinética escreve-se:

$$-r_p = k_1 \cdot C_{diss} \quad \dots (4.56)$$

Mas  $C_{dissolvido}$  varia no interior da partícula (ver Figura 4.2) e portanto também  $r_p$ . Contudo o problema pode resolver-se introduzindo o factor de eficiência  $\eta$ , obtendo-se então  $(-r_p)_{obs}$ , em que  $(-r_p)_{obs}$  é a velocidade média em toda a partícula.

$$(-r_p)_{obs} = \eta \cdot k_1 \cdot C_{dissolvido \text{ à superfície}} \quad \dots (4.57)$$

e recorrendo à equação (4.55):

$$(-r_p)_{obs} = \eta \cdot k_1 \cdot H(T) \cdot C_{gas"bulk"} \left[ \frac{moles(O_2)}{s \cdot m^3_p} \right] \quad \dots (4.58)$$

A equação (4.58) permite assim relacionar a concentração de oxigénio dissolvido com a da fase gasosa, o que vai ser útil quando se tratar do balanço mássico do reactor axial.

No modelo de penetração total o oxigénio difunde-se para o interior da fase gasosa de cada poro, ao mesmo tempo que reage nas paredes internas com o biofilme. A equação da continuidade que representa os dois fenómenos já foi referida (ver Secção 2.2.2.1 equação 2.17), e pode escrever-se (para uma reacção de 1ª ordem):

$$\frac{d^2 C^*}{dr^2} - r \frac{R(C^*)}{D_{e,f}} = 0 \quad \dots (4.59)$$

em que  $C$  representa a concentração de oxigénio gasoso intrapartícula.

A sua integração para obter o correspondente perfil de concentração interior dá:

$$\frac{C}{C_s} = \frac{R_0}{r} \cdot \frac{sh(3\phi' \cdot r/R_0)}{sh(3\phi')} \quad \dots (4.60)$$

(ver ANEXO L). Nesta equação  $\phi'$  é um módulo de Thiele modificado para ter em consideração o equilíbrio gás/sólido na superfície do biofilme interno dos poros, e é dado por:

$$\phi' = \phi \cdot \sqrt{H(T)} \quad \dots (4.61)$$

ou:

$$\phi' = \frac{R_0}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot H(T)}{D_{e,f}}} \quad \dots (4.62)$$

Com esta nova forma no módulo de Thiele é possível calcular o factor de eficiência  $\eta$  através das expressões e gráficos convencionais:

$$\eta = \frac{1}{\phi'} \left[ \frac{1}{th(3\phi')} - \frac{1}{3\phi'} \right] \quad \dots (4.63)$$

(ver ANEXO L).

#### 4.2.2 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE DO REACTOR AXIAL: CÁLCULO DA CONSTANTE $k_l$

Retomemos a equação da continuidade deduzida na Secção 2.2.3.2 equação (2.27). Nesta equação a função  $G$  representa a formação de oxigénio (neste caso a depleção, e portanto é negativo):

$$G \equiv \left[ \frac{\text{moles}(O_2)}{s \cdot m^3_r} \right]$$

e está relacionada com a cinética  $(r_p)_{obs}$  (equação (4.58)) da seguinte maneira:

$$\left[ \frac{\text{moles}(O_2)}{s \cdot m^3_r} \right] = \left[ \frac{\text{moles}(O_2)}{s \cdot m^3_p} \right] \cdot \left[ \frac{m^3_p}{m^3_r} \right]$$

ou seja:

$$G = (r_p)_{obs} (1 - \varepsilon) \quad \dots (4.64)$$

sendo  $\varepsilon$  a porosidade do leito fixo.

Para a reacção de 1ª ordem, a equação anterior escreve-se:

$$G = -\eta \cdot k_l (1 - \varepsilon) H(T) \cdot C \quad \left[ \frac{\text{moles}(O_2)}{s \cdot m^3_r} \right] \quad \dots (4.65)$$

sendo  $C$  a concentração de oxigénio na fase gasosa.

Com esta forma da função  $G(C)$  a equação (2.27) escreve-se:

$$N_D \cdot \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - \frac{\eta \cdot k_l L (1 - \varepsilon) H(T)}{u} \cdot C^* = 0 \quad \dots (4.66)$$

que é da forma:

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} \right) - \left( \frac{dC^*}{dz^*} \right) - \alpha \cdot C^* = 0 \quad \text{equação (2.31)}$$

cujas soluções analíticas, invocando as “condições de Danckwerts” é a equação (2.34):

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = \frac{4a \cdot \exp\left(\frac{1}{2N_D}\right)}{\left(1 + a^2\right) \exp\left(\frac{a}{2N_D}\right) - \left(1 - a^2\right) \cdot \exp\left(\frac{-a}{2N_D}\right)} \quad \dots (4.67)$$

Nesta equação as constantes envolvidas são:

$$a = \sqrt{1 + 4N_D \alpha} \quad \dots (4.68)$$

$$N_D = \frac{D_a}{uL} \quad \dots (4.69)$$

e:

$$\alpha = \frac{\eta \cdot k_1 L (1 - \varepsilon) H(T)}{u} \quad \dots (4.70)$$

Para pequenas conversões de oxigénio através do reactor, a equação (4.67) pode simplificar-se desprezando a dispersão axial, obtendo-se então para um escoamento ideal tipo pistão a equação:

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = \exp\left[-\frac{\eta \cdot k_1 L (1 - \varepsilon) H(T)}{u}\right] \quad \dots (4.71)$$

Identicamente poderia mostrar-se que na aproximação do escoamento com mistura perfeita se teria:

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = \frac{1}{1 + \frac{\eta \cdot k_1 L (1 - \varepsilon) H(T)}{u}} \quad \dots (4.72)$$

Relembrar que nestas equações válidas apenas para reacções de 1ª ordem, se tem:

$$H(T) = \frac{kT}{H} \quad \dots \text{equação (F.2) [do ANEXO F]}$$

$$k_1 = \frac{\mu_m X}{Y \cdot K_s} \quad \dots (4.73)$$

e que a velocidade  $u$  se pode exprimir em termos da observável  $v_o$  por:

$$u = \frac{L}{\tau} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \dots \text{equação (3.9) [da Secção 3.1]}$$

Ter-se-ia então, sucessivamente:

$$\alpha = \frac{\eta \cdot k_1(1-\varepsilon)H(T)L}{u} = \frac{\eta \cdot k_1(1-\varepsilon)H(T)L\tau T_0}{LT}$$

ou seja:

$$\alpha = \eta \cdot k_1(1-\varepsilon)H(T)\tau \cdot \frac{T_0}{T} \quad \dots (4.74)$$

e portanto:

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = \exp\left[-\eta \cdot k_1(1-\varepsilon)H(T)\tau \cdot \frac{T_0}{T}\right] \quad \dots (4.75)$$

(escoamento pistão)

e:

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = \frac{1}{\left[1 + \eta \cdot k_1(1-\varepsilon)H(T)\tau \cdot \frac{T_0}{T}\right]} \quad \dots (4.76)$$

(escoamento mistura perfeita)

Nestas equações  $\eta$  é o factor de eficiência para esferas, que foi definido atrás em 4.2.1, equação (4.63) como:

$$\eta = \frac{1}{\phi'} \left[ \frac{1}{th(3\phi')} - \frac{1}{3\phi'} \right] \quad \dots (4.63)$$

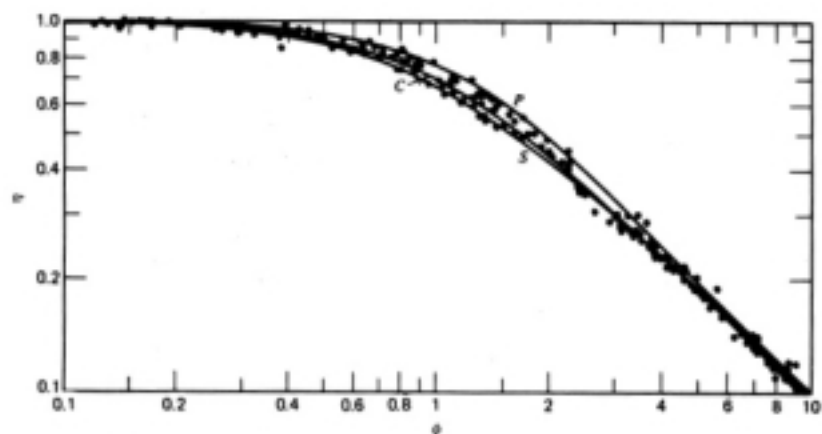
em que  $\phi'$  é um módulo de Thiele modificado:

$$\phi' = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{k_1 \cdot H(T)}{D_{e,f}}} = \phi \sqrt{H(T)} \quad \dots (4.77)$$

$R_0$  = raio da partícula

A função  $\eta(\phi)$  da equação (4.63) está representada graficamente na Figura 4.3 para reacções de 1ª ordem.





**Figure 3.6.1-3**  
Effectiveness factors for slab (P), cylinder (C), and sphere (S) as functions of the Thiele modulus. Dots represent calculations by Amundson and Luss (1967) and Gunn (1965). From Aris (1965).

Figura 4.3 – Factor de eficiência para reacções de 1ª ordem

Finalmente uma observação de carácter prático. As equações (4.67), (4.71) e (4.72) são usadas para determinar a cinética  $k_1$  a partir da observável ( $C_{saída} / C_{ent}$ ). Surge uma pequena dificuldade, que resulta do facto de o valor de  $\eta$  que figura naquelas equações também não ser conhecido, e é função de  $k_1$ . O problema resolve-se usando um método iterativo ilustrado na Figura 4.4. Como exemplo suponhamos a utilização da equação (4.75) no cálculo de  $k_1$  a partir de valores experimentais de  $C_{ent}$  e  $C_{saída}$ ; resolvendo esta equação em ordem a  $k_1$ , virá:

$$k_1 = - \frac{\ln(C_{saída} / C_{ent})}{\eta \cdot (1 - \varepsilon) H(T) \tau \cdot \frac{T_0}{T}} \quad \dots (4.78)$$

Como  $\eta(k_1)$  é função de  $k_1$  através da equação (4.63) arbitra-se um primeiro valor para  $k_1$  e corrige-se sucessivamente por iteração, conforme na Figura 4.4.

Como primeiro valor arbitrado para  $k_1$ , ou seja,  $k_{1(arbitr.)}$ , pode usar-se uma aproximação que consiste em considerar numa primeira instância que  $\eta = 1$  na equação (4.78).

O mesmo raciocínio se aplicaria às equações (4.67) e (4.68).

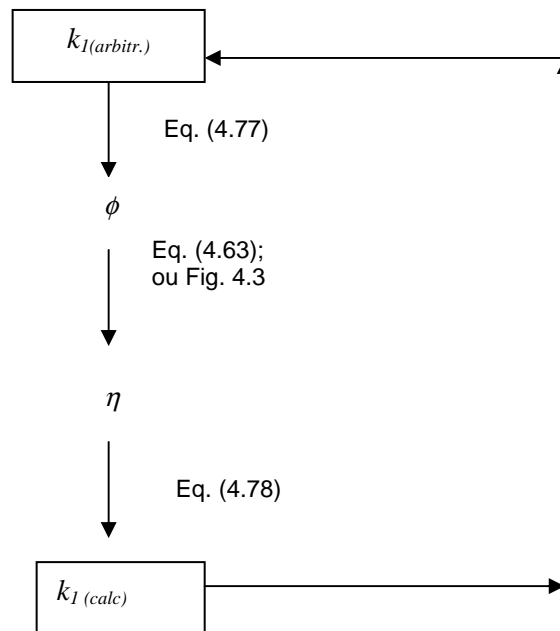


Figura 4.4 – Esquema da sequência de cálculo para a estimativa de  $k_I$ .

## 5 MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: II – PENETRAÇÃO PARCIAL (BIOFILME EXTERNO)

### 5.1 CINÉTICA DE ODEM ZERO

#### 5.1.1 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO (NO BIOFILME EXTERNO)

Para uma reacção suficientemente rápida a velocidade de difusão de oxigénio para o interior da partícula pode não ser suficiente para suportar a actividade microbológica. Forma-se assim um núcleo anóxico de raio  $r_c$ , onde, não havendo oxigénio também não existem microorganismos (que necessitam dele para suportar a assimilação). Ver Figura 2.4 do Capítulo 2. A região de actividade biológica será assim o volume entre  $R_0$  e  $r_c$ , onde terá que existir um biofilme de colónias microbianas e onde está concentrada toda a actividade bioquímica. Outra razão eventualmente para a existência dum biofilme é a dificuldade por motivos de ordem física ou estrutural em os microorganismos poderem estabelecer colónias no interior das partículas, o que poderá acontecer por exemplo em partículas suficientemente finas ou pouco porosas, mesmo que potencialmente o oxigénio tivesse condições para se difundir (penetração total).

Em qualquer dos casos, porém, o biofilme actua como um “sink”, e qualquer oxigénio residual que exista no núcleo acabará por se esgotar, voltando sempre a cair-se na situação de biofilme externo com núcleo anóxico de raio  $r_c$ .

Nestas condições nem todo o volume de partículas é cineticamente activo ficando o processo restringido à espessura  $\delta = R_0 - r_c$  do biofilme. Como consequência deste facto é necessário reconsiderar as dimensões da constante cinética  $k_2$ , que por convenção continuaremos a definir como:

$$k_2 \equiv \left[ \text{mol}(O_2) / s \cdot m^3_p \right]$$

e que agora representa uma cinética “aparente”, já que a cinética real deveria exprimir-se como:

$$k'_2 \equiv \left[ \text{mol}(O_2) / s \cdot m^3_{\text{biofilme}} \right]$$

pois a reacção só ocorre no biofilme. Assume-se neste modelo que o biofilme não é poroso, mas sim compacto, e que a difusividade molecular efectiva do oxigénio nele é de  $D_{e,b}$ .

As duas constantes,  $k_2$  e  $k'_2$ , estão relacionadas por:

$$\left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m^3_p} \right) = \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m^3_{bio}} \right) \left( \frac{m^3_{bio}}{m^3_p} \right)$$

$$k_2 = k'_2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi(R_0^3 - r_c^3)}{\frac{4}{3}\pi R_0^3}$$

ou seja:

$$k_2 = k'_2 \cdot (1 - \beta^3) \quad \dots(5.1)$$

$$\text{com : } \beta = \frac{r_c}{R_0}$$

Assim  $k'_2$  será a cinética “verdadeira” e  $k_2$  a cinética “aparente”. Como se verá adiante é relativamente fácil estimar  $k_2$  através duma observável do tipo  $r_{obs}$ ; contudo  $k'_2$ , só pode ser estimado, ou medido, experimentalmente por técnicas apropriadas e independentes.

Para deduzir o perfil de concentração interno de oxigénio dissolvido no biofilme, retomemos a equação da continuidade para transporte unidireccional numa partícula esférica (ver por exemplo a equação (2.9) da Secção 2.2.2.1 aplicada à situação actual de um biofilme).

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC}{dr} + \frac{R_A}{D_{e,b}} = 0 \quad \dots (5.2)$$

Uma vez que o “reactor”, neste caso a zona reactiva está confinada à espessura do biofilme a equação cinética escreve-se:

$$R_A = -k'_2 \left[ \frac{\text{mol}(O_2)}{s \cdot m^3_{biofilme}} \right] \quad \dots (5.3)$$

logo a equação (5.2) dá:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC}{dr} - \frac{k'_2}{D_{e,b}} = 0 \quad \dots (5.4)$$

ou:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC}{dr} - k' = 0 \quad \dots (5.5)$$

em que:

$$k' = \frac{k'_2}{D_{e,b}}$$

A solução geral desta equação é a formalmente análoga à da equação (4.7) da Secção 4.1.1, ou seja:

$$C = \frac{K'}{6} r^2 - \frac{C_1}{r} + C_2 \quad \dots (5.6)$$

Com as novas condições fronteiras:

$$r = r_c \therefore (dC/dr) = 0 \quad \dots (5.7)$$

$$r = R_0 \therefore C = C_{S,diss} (= C_{diss,sup\,erfs} = H(T) \cdot C_{gas"bulk"}) \quad \dots (5.8)$$

e em que  $C_1$  e  $C_2$  são as constantes de integração.

A condição (5.7) implica que não haja fluxo do biofilme para o interior da partícula, (caso contrário haveria aí acumulação já que não há consumo por actividade microbiológica), e vice-versa, ou seja, não há “fonte” no interior (núcleo) da partícula para abastecer o biofilme (ou seja, o núcleo terá que ser sempre anóxico, mesmo que virtualmente possam existir condições para haver difusão de oxigénio para esse núcleo).

Com as condições (5.7) e (5.8) as constantes de integração  $C_1$  e  $C_2$  são:

$$C_1 = \frac{k'}{3} r_c^3 \quad \dots (5.9)$$

$$C_2 = C_{S,diss} - \frac{k'}{6} R_0^2 - \frac{1}{R_0} \frac{k'}{3} r_c^3 \quad \dots (5.10)$$

as quais substituídas na solução, equação (5.6) dão, após simplificação e rearranjo, o perfil de concentração interior:

$$C(r) = C_{S,diss} + \frac{k'}{6}r^2 + \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_0}\right)\frac{k'}{3}r^3 - \frac{k'}{6}R_0^2 \quad \dots (5.11)$$

Uma vez que o núcleo é anóxico, a concentração em  $r_c$  é nula; então da equação (5.11) tem-se:

$$0 = C_{S,diss} + \frac{k'}{6}r_c^2 + \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0}\right)\frac{k'}{3}r_c^3 - \frac{k'}{6}R_0^2$$

que por manipulação e simplificação adequada se pode reorganizar em:

$$0 = \frac{k'}{6}R_0^2 \left\{ \frac{6C_{S,diss}}{k'R_0^2} - 2\beta^3 + 3\beta^2 - 1 \right\}$$

com  $\beta = r_c/R_0$ . Assim:

$$2\beta^3 - 3\beta^2 + 1 = \frac{6D_{e,b}H(T) \cdot C_{gas"bulk"}}{k_2'R_0^2} \quad \dots (5.12)$$

visto que  $k' = k_2'/D_{e,b} \equiv [mole/s.m^3_{bio}]$

Esta equação será útil na estimativa da espessura da zona anóxica ( $r_c$ ), ou seja, na espessura do biofilme  $\delta = R_0 - r_c = R_0(1 - \beta)$ , como se verá a seguir.

### 5.1.2 ESTIMATIVA DA ESPESSURA $\delta$ DO BIOFILME

Podemos considerar duas alternativas para o seu cálculo:

#### **Usando ( $r_{obs}$ )**

A espessura  $\delta$  é dada por:

$$\delta = R_0 - r_c = R_0 \left(1 - \frac{r_c}{R_0}\right) = R_0(1 - \beta) \quad \dots (5.13)$$

$$\text{ou } \beta = 1 - \frac{\delta}{R_0} \quad \dots (5.14)$$

Assim, a equação (5.12) fornece uma relação para calcular  $\delta$ , desde que seja possível calcular  $k_2'$  a partir duma “observável”. Da equação (4.17) da Secção 4.1.2, sabemos que:

$$k_2 = \frac{r_{obs}}{(1-\varepsilon) \cdot V_R} \quad \dots (5.15)$$

em que:

$$r_{obs} = v(C_{ent} - C_{saída}) \quad \dots (5.16)$$

Atendendo agora à relação entre  $k_2$  e  $k'_2$  (ver equação (5.1) desta secção), conclui-se que:

$$k'_2 = \frac{k_2}{1-\beta^3} = \frac{r_{obs}}{(1-\varepsilon) \cdot V_R (1-\beta^3)} \quad \dots (5.17)$$

Então a equação (5.12) pode escrever-se em termos de “observável”:

$$2\beta^3 - 3\beta^2 + 1 = \frac{6D_{e,b}H(T) \cdot C_{gas}^{bulk}(1-\varepsilon)(1-\beta^3)V_R}{R_0^2(r_{obs})} \quad \dots (5.18)$$

donde se estima  $\beta$  por um processo iterativo. O valor da espessura do biofilme é depois calculado pela equação (5.13):

$$\delta = R_0(1-\beta) \quad \dots (5.19)$$

A solução iterativa da equação (5.18) é sempre convergente (ver Nota 1 no final desta Secção 5.1).

Utilizando a equação (5.18) em todos os  $(r_{obs})$  ao longo dum ensaio de compostagem obtém-se uma série de valores de  $\beta$  (ou  $\delta$ ), mas é provável que a sua dispersão dificulte tirar conclusões. Por isso talvez possa usar-se o método seguinte, e comparar qual delas é mais fiável.

### Usando $k_2$

A relação primária para o cálculo da espessura  $\delta$  é através do cálculo de  $\beta$  pela equação (5.12).

Se em vez de calcular  $k'_2$  através da “observável”  $r_{obs}$ , se o calcular para o conjunto de valores dum ensaio de compostagem completo é provável que se melhore a fiabilidade

estatística. Para isso pode usar-se o método descrito na Secção 3.1.2 que tem como base a equação do balanço mássico do reactor axial:

$$\Delta C = C_0 - C_L = \frac{k_2(1-\varepsilon)L}{u} \quad \dots(5.20)$$

a partir da qual, arbitrando vários valores possíveis para  $k_2 \equiv \left[ mole O_2 / (s \cdot m^3_r) \right]$  é possível prever a evolução das curvas  $X_{SV}$  vs.  $t$ . O valor de  $k_2$  que minimiza o somatório dos desvios relativamente à curva experimental será o valor da cinética aparente mais correcto. Uma vez conhecido  $k_2$  o valor de  $\beta$  calcula-se conjugando as equações (5.12) e (5.1); assim, da equação (5.12) é:

$$2\beta^3 - 3\beta^2 + 1 = \frac{6D_{e,b}H(T) \cdot C_{gas"bulk"}}{k_2' R_0^2}$$

e substituindo  $k_2'$  dado pela equação (5.1) :

$$\boxed{2\beta^3 - 3\beta^2 + 1 = \frac{6D_{e,b}H(T) \cdot C_{gas"bulk"}(1 - \beta^3)}{R_0^2 k_2}} \quad \dots (5.21)$$

donde se tira  $\beta$  (ou  $\delta$ ) por processos iterativos, conforme se representa no fluxograma da Figura 5.1.

Notar que a equação do reactor é deduzida com base no volume de partícula, e é a mesma, independentemente da forma de exprimir a velocidade de reacção. Assim, na Secção 4.1.4, a equação (4.31) aplicam-se directamente ao caso de partículas com penetração parcial do biofilme, pelo que a solução, equação (4.46), é a mesma para este caso também.

Nestas condições qualquer “observável” do processo dá sempre  $k_2$  e nunca  $k_2'$ :

→ seja  $r_{obs}$ , e a equação (5.15)

→ seja  $X_{SV}$  vs.  $t$

A cinética verdadeira ( $k_2'$ ) terá que ser sempre determinada por medições experimentais adicionais.



## NOTA 1

O cálculo iterativo de  $\beta$ , tanto na equação (5.18) como na equação (5.21) é rápido pois a solução é facilmente convergente.

Podemos exemplificar com esta última equação. Seja  $f(\beta)$  o valor de qualquer dos membros da equação (5.21):

$$f(\beta)_1 = 2\beta^3 - 3\beta^2 + 1 \quad \dots (A)$$

$$f(\beta)_2 = \frac{6D_{e,b}H(T) \cdot C_{gas}^{bulk}(1 - \beta^3)}{R_0^2 k_2} \quad \dots (B)$$

Usar o algoritmo da “teia de aranha” até convergir com a precisão desejada (ver Figura 5.1).

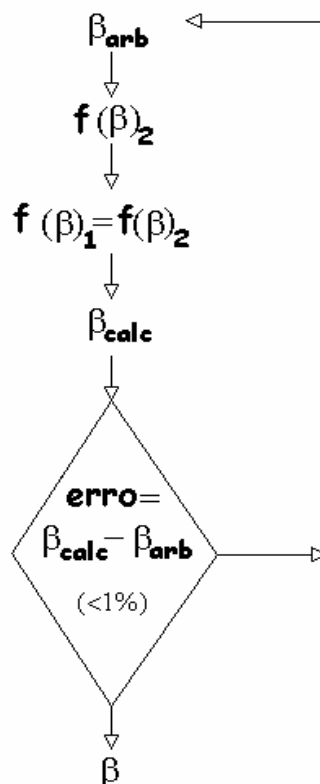


Figura 5.1 – Esquema para o cálculo de  $\beta$ .

## 5.2 CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA

### 5.2.1 DEFINIÇÕES DE VELOCIDADE DE REACÇÃO

Antes de analisar o transporte mássico num biofilme há que reconsiderar as definições de velocidade de reacção. Temos:

$$r_p = \frac{\text{mole}}{s \cdot m_p^3} \quad ; \quad r_{bio} = \frac{\text{mole}}{s \cdot m_{bio}^3} \quad ; \quad G = \frac{\text{mole}}{s \cdot m_r^3}$$

entre os quais há as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m_r^3} \right) &= \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m_p^3} \right) \cdot \left( \frac{m_p^3}{m_r^3} \right) \\ &= \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m_{bio}^3} \right) \cdot \left( \frac{m_{bio}^3}{m_p^3} \right) \cdot \left( \frac{m_p^3}{m_r^3} \right) \end{aligned}$$

$$G = (r_{bio}) \cdot \left[ \frac{\frac{4}{3}\pi(R_0^3 - r_c^3)}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \right] \cdot (1 - \varepsilon)$$

ou seja:

$$G = (r_{bio}) \cdot (1 - \beta^3) \cdot (1 - \varepsilon) \quad \left[ \frac{\text{mole}}{s \cdot m_r^3} \right] \quad \dots (5.22)$$

Por outro lado:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m_p^3} \right) &= \left( \frac{\text{mole}}{s \cdot m_{bio}^3} \right) \cdot \left( \frac{m_{bio}^3}{m_p^3} \right) \\ (r_p) &= (r_{bio}) \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi(R_0^3 - r_c^3)}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \\ (r_p) &= (r_{bio}) \cdot (1 - \beta^3) \quad \dots (5.23) \end{aligned}$$

Introduzindo (5.23) em (5.22) vem a última relação possível entre estas três velocidades:

$$G = (r_p) \cdot (1 - \varepsilon) \quad \dots (5.24)$$

A velocidade ( $r_p$ ) escreve-se convencionalmente na forma:

$$(-r_p) = k \cdot f(C_{diss}) \left\{ \begin{array}{l} = k_2 \\ = k_1 \cdot C_{diss} \\ = k_2 \cdot \left( \frac{C_{diss}}{K_S + C_{diss}} \right) \end{array} \right. \quad \dots (5.25)$$

$$\dots (5.26)$$

$$\dots (5.27)$$

em que  $C_{diss}$  se refere sempre à concentração de oxigénio dissolvido no biofilme.

Notando que a equação (5.23) se pode rearranjar como:

$$(r_{bio}) = \frac{(r_p)}{1 - \beta^3} \quad \dots (5.28)$$

introduzindo as equações (5.25) a (5.27) vem:

$$(-r_{bio}) = \frac{(-r_p)}{1 - \beta^3} = \frac{k \cdot f(C_{diss})}{1 - \beta^3} = k' \cdot f(C_{diss}) \quad \dots (5.29)$$

Atendendo às formas de  $f(C_{diss})$  vem:

$$(-r_{bio}) = k' \cdot f(C_{diss}) \left\{ \begin{array}{l} = k_2' \\ = k_1' \cdot C_{diss} \\ = k_2' \cdot \left( \frac{C_{diss}}{K_S + C_{diss}} \right) \end{array} \right. \quad \dots (5.30)$$

$$\dots (5.31)$$

$$\dots (5.32)$$

Da equação (5.29), ou comparando as equações (5.25) e (5.30), (5.26) e (5.31), (5.27) e (5.32), tira-se a relação geral:

$$k' = \frac{k}{1 - \beta^3} \quad \dots (5.33)$$

Assim os  $k$  dizem respeito à velocidade de reacção expressa em  $\left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot m_p^3} \right]$ , enquanto que nos  $k'$  a velocidade é expressa em  $\left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot m_{bio}^3} \right]$ . Num modelo de biofilme  $k'$  terá portanto o significado duma “cinética verdadeira” ou “cinética intrínseca”, enquanto que  $k$

terá o significado duma “cinética aparente”. Assume-se neste modelo que o biofilme não é poroso, mas sim compacto, e que a difusividade molecular efectiva do oxigénio nele é de  $D_{e,b}$ .

A concentração  $C_{diss}$  é na realidade função de  $r$ , pelo que a velocidade local também, visto que:

$$(-r_{bio}) = k_1' \cdot C_{diss} \quad \dots (5.34)$$

No entanto pode definir-se uma velocidade média global representativa da partícula toda, introduzindo o conceito de factor de eficiência:

$$(-\bar{r}) = (-r)_{obs} = \eta \cdot k_1' \cdot C_{diss,sup erf} \therefore \eta = \frac{(-r_{obs})}{k_1' \cdot C_{diss,sup erf}} \quad \dots (5.35)$$

em que.

$$C_{diss,sup erf} \equiv H(T) \cdot C_{gás"bulk"} \quad \dots (5.36)$$

Para calcular  $\eta$  tem de deduzir-se primeiro o perfil da concentração de oxigénio dissolvido  $C_{diss}(r)$ , como se verá a seguir.

### 5.2.2 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO NO BIOFILME EXTERNO

A equação da continuidade para o transporte molecular (difusão) de oxigénio acompanhado de reacção química, é:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( -r^2 \cdot D_{e,b} \cdot \frac{dC_{diss}}{dr} \right) - r_{bio} = 0 \quad \left[ \frac{mole}{s \cdot m_{bio}^3} \right] \quad \dots (5.37)$$

Notar que  $D_{e,b}$  é o coeficiente de difusão efectivo no biofilme,  $C_{diss}$  é a concentração de oxigénio dissolvido (ou impregnado) no biofilme e  $r_{bio}$  a cinética “verdadeira”; esta última é dada por:

$$(-r_{bio}) = k_1' \cdot C_{diss} \quad \dots (5.38)$$

ou:

$$(-r_{bio}) = \frac{k_1}{1 - \beta^3} \cdot C_{diss} \quad \dots (5.39)$$

Então a equação (5.37) dá:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( -r^2 \cdot D_{e,b} \cdot \frac{dC_{diss}}{dr} \right) + k_1' \cdot C_{diss} = 0 \quad \dots (5.40)$$

A  $D_{e,b}$  uniforme na partícula:

$$D_{e,b} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( -r^2 \cdot \frac{dC_{diss}}{dr} \right) + k_1' \cdot C_{diss} = 0$$

donde:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k_1'}{D_{e,b}} C = 0 \quad \left[ \frac{\text{mole}}{s \cdot m_{bio}^5} \right] \quad \dots (5.41)$$

(em que se omitiu o índice  $diss$  para simplificar).

Sujeita às condições fronteiras:

$$\begin{cases} r = r_c \\ \frac{dC}{dr} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} r = R_0 \\ C = C_{Sdiss} (= C_{diss,superf} = H(T) \cdot C_{gas"bulk"}) \end{cases}$$

A integração da equação (5.41) faz-se convencionalmente através duma mudança de variável, obtendo-se o perfil de concentração e seguindo o raciocínio convencional obtém-se o factor de eficiência  $\eta = f(\phi)$  em função dum módulo de Thiele. A dedução está feita no Anexo M. Aqui apresentam-se apenas os passos mais importantes. Assim o perfil de concentração é dado por:

$$\frac{C}{C_{S,diss}} = \frac{R_o}{r} \left[ \frac{(\lambda \cdot r_c + 1) \cdot e^{\lambda \cdot r - 2\lambda \cdot r_c} + (\lambda \cdot r_c - 1) e^{-\lambda \cdot r}}{(\lambda \cdot r_c + 1) e^{\lambda \cdot R_o - 2\lambda \cdot r_c} + (\lambda \cdot r_c - 1) e^{-\lambda \cdot R_o}} \right] \quad \dots (5.42)$$

com:

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}}$$

O factor de eficiência é dado por:

$$\eta = \frac{3D_{e,b}}{R_o \cdot (1 - \beta^3) k_1' \cdot C_{S,diss}} \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_o} \quad \dots (5.43)$$

em que  $(dC/dr)$  é calculado a partir da equação (5.42). Por outro lado define-se um módulo de Thiele baseado na espessura  $\delta$  do biofilme:

$$\phi = \frac{1}{3}(R_0 - r_C) \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} = \frac{R_0}{3}(1 - \beta) \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} \quad \dots (5.44)$$

Após algum trabalho de cálculo obtém-se finalmente a relação  $\eta(\phi)$  procurada (ver Anexo M):

$$\eta = \frac{3(1 - \beta)}{(1 - \beta^3)} \cdot \frac{1}{(3\Phi)^2} \left\{ \frac{\left[ (3\Phi)^2 \cdot \beta + (\beta - 1)^2 \cdot (3\Phi - 1) \right] e^{\frac{3\Phi \cdot (1 - 2\beta)}{1 - \beta}} - \left[ (3\Phi)^2 \cdot \beta - (\beta - 1)^2 \cdot (3\Phi + 1) \right] e^{\frac{-3\Phi}{1 - \beta}}}{\left[ (3\Phi) \cdot \beta - \beta + 1 \right] e^{\frac{3\Phi \cdot (1 - 2\beta)}{1 - \beta}} + \left[ (3\Phi) \cdot \beta + \beta - 1 \right] e^{\frac{-3\Phi}{1 - \beta}}} \right\} \quad \dots (5.45)$$

Notar que no caso de biofilmes se verifica a relação  $\eta = \eta(\phi, \beta)$ , ou seja,  $\eta$  depende de um novo parâmetro ( $\beta$ , relacionado com a espessura do biofilme,  $\delta = R_0(1 - \beta)$ ), para além do módulo  $\phi$  convencional.

O significado prático importante é que, para além da cinética intrínseca  $k_1'$  e difusividade  $D_{e,b}$ , também a espessura do biofilme afecta o factor de eficiência  $\eta$ , ou seja, afecta a velocidade do processo de compostagem. Uma vez que a espessura do biofilme vai aumentando ao longo do processo será de esperar portanto encontrar um valor óptimo de  $\delta$  (ou  $\beta$ ) para o qual a velocidade do processo é máxima (para o mesmo  $k_1'/D_{e,b}$ ). De facto nos primeiros instantes a velocidade aumentará com o crescimento da biomassa (biofilme), mas a partir duma certa altura (num leito estático) o biofilme pode crescer o suficiente para colmatar os espaços intersticiais das partículas com consequente diminuição da porosidade e, logo, dificuldade de acesso de oxigénio, podendo então verificar-se uma diminuição relativa da velocidade ou eficiência, do processo de compostagem.

Assim será de esperar encontrar uma relação gráfica do tipo da representada nas Figuras 5.2 e 5.3.

Este fenómeno não pode ser confundido com um processo de inactivação ou inibição, que é puramente cinético. Seria de esperar encontrá-lo por exemplo quando se criar

condições ambientais aos microorganismos que potenciem a sua rápida proliferação (por exemplo, aumento de temperatura, aumento da concentração de oxigénio na fase gasosa, etc.).

A existência de pontos de estacionaridade na eficiência da compostagem já foi referida por outros autores, como por exemplo: Kargi, F. et al (1982) e Alonso, C. et al (1996).

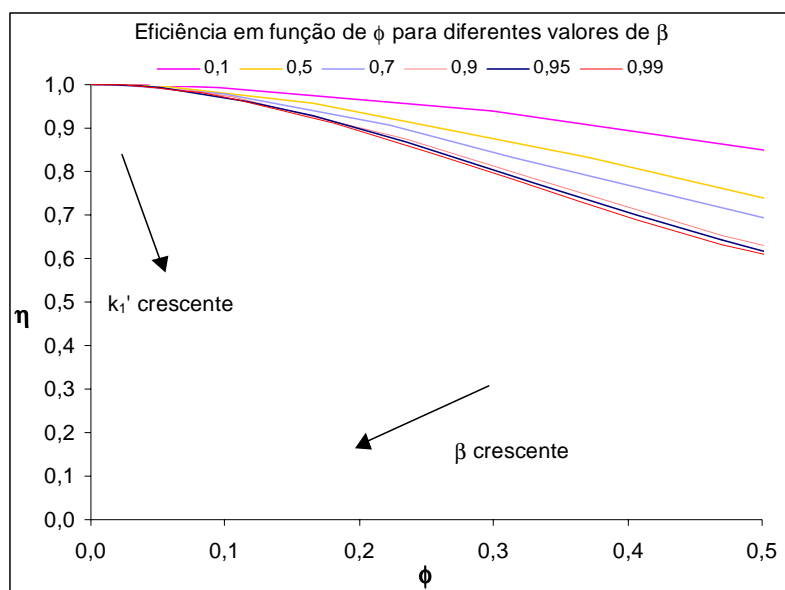


Figura 5.2. – Relação entre  $\eta$  e  $\phi$  para cinética de 1ª ordem em biofilme

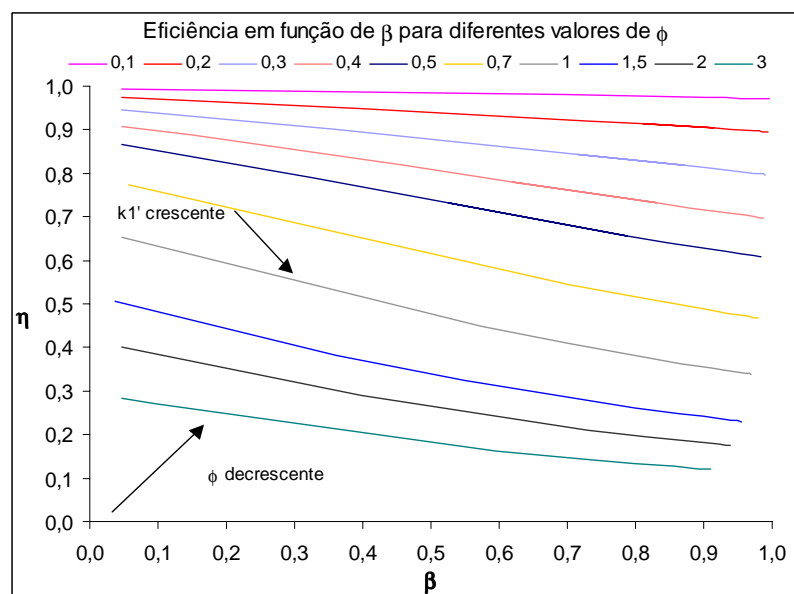


Figura 5.3 – Relação entre  $\eta$  e  $\beta$  para cinética de 1ª ordem em biofilme

### 5.2.3 EQUAÇÃO DO REACTOR (AXIAL)

A equação da continuidade que descreve a variação da concentração gasosa de oxigénio ao longo do reactor é, retomando a equação (2.23) da Secção 2.2.3.2 ;

$$D_a \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} + G = 0 \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_r^3} \right] \quad \dots (5.46)$$

em que  $C$  é a concentração na fase gasosa “bulk” e  $G$  é dado pela equação (5.22):

$$G = (r_{bio}) \cdot (1 - \beta^3) \cdot (1 - \varepsilon) \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_r^3} \right] \quad \dots (5.47)$$

A velocidade  $r_{bio}$  é dada por:

$$(-r_{bio}) = k_1' C_{diss} = \eta k_1' C_{diss, \text{superf}} = \eta k_1' C_{Sdiss} = \eta k_1' H(T) \cdot C_{gas \text{ "bulk" }} \quad \dots (5.48)$$

visto se assumir um equilíbrio permanente instantâneo entre o oxigénio na fase gasosa (“bulk”, junto à superfície da partícula, na ausência de controle difusional externo) e o oxigénio dissolvido nesse mesmo ponto.

Tem-se então:

$$G = -\eta k_1' H(T) C_{gas \text{ "bulk" }} \cdot (1 - \beta^3) \cdot (1 - \varepsilon) \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_r^3} \right] \quad \dots (5.49)$$

Logo, a equação (5.45) pode reescrever-se como:

$$D_a \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} - \eta k_1' H(T) (1 - \beta^3) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot C = 0 \quad \dots (5.50)$$

da forma:

$$D_a \frac{d^2 C}{dz^2} - u \frac{dC}{dz} - \alpha' \cdot C = 0 \quad \dots (5.51)$$

$$\text{com: } \alpha' = \eta k_1' H(T) (1 - \beta^3) \cdot (1 - \varepsilon) \quad \dots (5.52)$$

Por adimensionalização desta equação através das novas variáveis:

$$C^* = \frac{C}{C_{entrada}} \quad ; \quad z^* = \frac{z}{L} \quad \dots (5.53)$$



$$\left(\frac{D_a}{uL}\right) \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - \alpha' \cdot \frac{L}{u} \cdot C^* = 0 \quad \dots (5.54)$$

$$\left(\frac{D_a}{uL}\right) \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} - \frac{dC^*}{dz^*} - \alpha \cdot C^* = 0 \quad \dots (5.55)$$

obtém-se a seguinte solução com condições fronteira tipo “Danckwerts” :

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \frac{4a \cdot \exp\left(\frac{1}{2N_D}\right)}{\left(1+a^2\right) \cdot \exp\left(\frac{a}{2N_D}\right) - \left(1-a^2\right) \cdot \exp\left(-\frac{a}{2N_D}\right)} \quad \dots (5.56)$$

com:

$$N_D = \frac{D_a}{uL} \quad \dots (5.57)$$

$$a = \sqrt{1+4N_D\alpha} = \sqrt{1+4\left(\frac{D_a}{uL}\right)\eta k_1' H(T)(1-\beta^2)(1-\varepsilon)\left(\frac{L}{u}\right)} \quad \dots (5.58)$$

O valor de  $\eta$  é dado pela equação (5.45) em que:  $\eta = f(\phi, \beta)$ . Com:

$$\phi = \frac{R_0(1-\beta)}{3} \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} \quad \dots (5.59)$$

$$\beta = \frac{r_c}{R_0}$$

## 6 MODELO CINÉTICO DE AGREGAÇÃO DE PARÂMETROS

As premissas e descrição deste modelo foram referidas atrás na Secção 2.2.2.2. Recordaremos que neste modelo não se considera a cinética do reagente gasoso (oxigénio), partindo-se do princípio que a reacção ocorre na massa sólida uniformemente de acordo com uma dada cinética.

A questão principal está na determinação dessa cinética.

Neste capítulo passam-se em revista algumas das equações cinéticas mais conhecidas e aplicadas na literatura (Monod, Michaelis-Menten, ordem  $n$ , etc). A análise de ajuste estatístico dos resultados experimentais (usando a observável grau de conversão,  $X_{SV}$ , de sólidos voláteis) mostrou, contudo, que nenhuma destas cinéticas era convincentemente aplicável. Verificou-se por outro lado que a curva  $X(t)$ , que tem um significado de fracção cumulativa de SV convertidos, tinha a forma sigmoide (em S), que é característica dum conjunto de duas reacções em série (esquema sequencial). A análise estatística do esquema sequencial permitiu validar razoavelmente este modelo, pelo que ele será descrito com certo detalhe. Um modelo alternativo, mas agora de reacções em paralelo, foi também ajustado aos resultados experimentais, no entanto, a análise do ajuste estatístico não foi tão convincente como no caso do esquema sequencial.

### 6.1 CINÉTICA DO TIPO: $(-r) = k \cdot m^n$

$$-dm/dt = k \cdot m^n \therefore X_{SV} = (m_0 - m)/m_0$$

#### **Método Integral:**

$$m^{1-n} - m_0^{1-n} = (n-1)kt \quad \text{para} \quad m = m_0(1 - e^{-kt})$$

para  $n \neq 1$

para  $n=1$

ou:

ou:

$$(1-X)^n - 1 = k(n-1)m_0^{n-1} \cdot t \quad -\ln(1-X) = kt$$

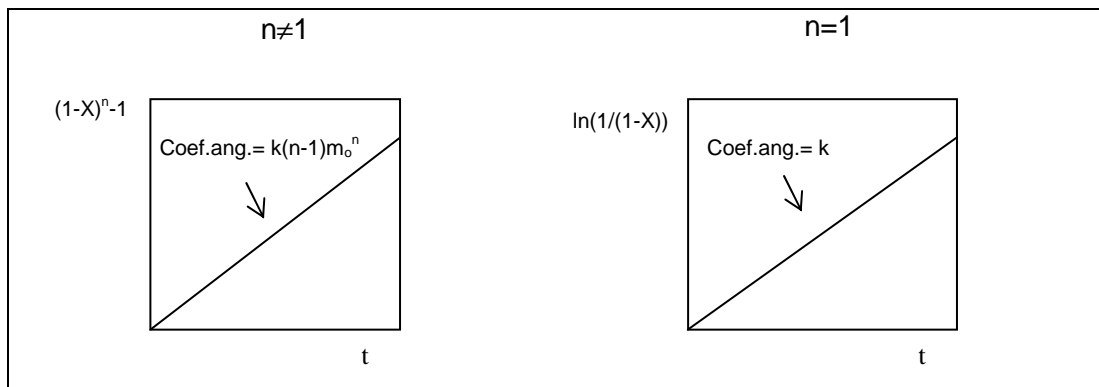


Figura 6.1 – Representação gráfica da aplicação do método integral

**Método diferencial:**

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \rightarrow \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad \text{ou seja} \quad -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{dX}{dt}$$

$$\ln(-dm/dt) = \ln K + n \cdot \ln m$$

ou:

$$\ln(dX/dt) = n \cdot \ln(1 - X) + \ln(k \cdot m_0^{n-1})$$

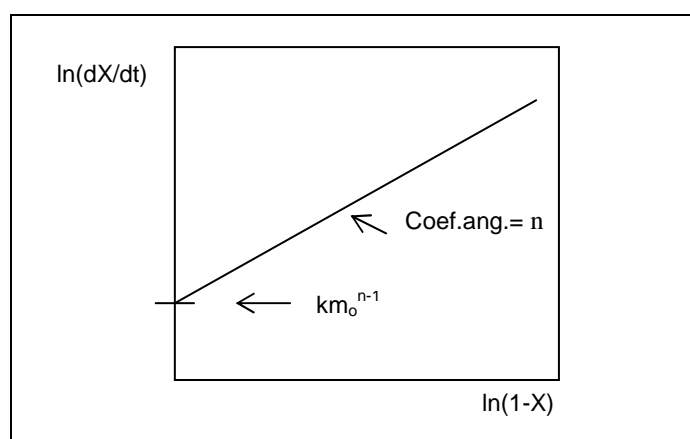


Figura 6.2 – Representação gráfica da aplicação do método diferencial

## 6.2 CINÉTICA DO TIPO: $(-r) = k_3 C_{E_0} \frac{C_A}{C_M + C_A}$

Este tipo de cinética corresponde a mecanismos do tipo:  $A + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{} EA \xrightarrow{k_3} P + E$

com  $C_M = (k_{-1} + k_3)/k_1$ , é usado para descrever a cinética de sistemas enzima-substrato sólido e denomina-se cinética de Michaelis-Menten.

### Método Integral:

$$\frac{C_{A_0} - C_A}{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)} = -C_M + k_3 C_{E_0} \frac{t}{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}$$

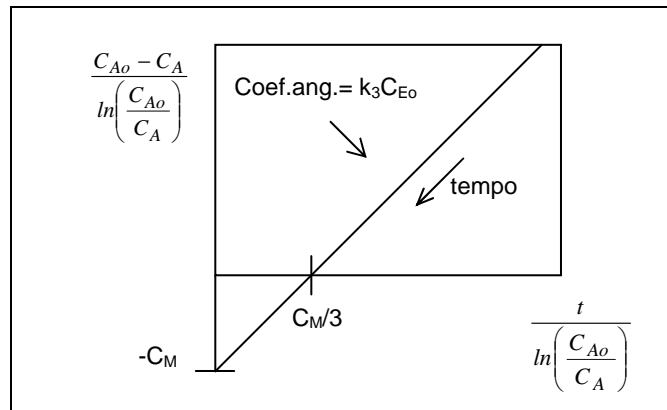


Figura 6.3 – Linearização da equação cinética do tipo Michaelis-Menten, pelo método integral

### Método diferencial:

$$(-r_A) = k_3 C_{E_0} \frac{C_A}{C_M + C_A} \rightarrow (-r_A)(C_M + C_A) = k_3 C_{E_0} C_A$$

pondo  $C_A$  em evidência:

$$(-r_A)C_M = C_A(k_3 C_{E_0} + r_A)$$

e rearranjando:

$$\frac{(-r_A)}{C_A} = \frac{k_3 C_{E_0}}{C_M} + \frac{(r_A)}{C_M}$$

ou:

$$\frac{(-r_A)}{C_M} = \frac{k_3 C_{E_0}}{C_M} + \frac{(r_A)}{C_A}$$

e multiplicando por  $C_M/C_{E_0}$  vem:

$$\frac{(-r_A)}{C_{E_0}} = k_3 - C_M \frac{(-r_A)}{C_{E_0} C_A} \quad \text{Equação de Eadi}$$

ou:

$$(-r_A) = k_3 C_{E_0} - C_M \frac{(-r_A)}{C_A}$$

Em alternativa:

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{C_M}{k_3 C_{E_0}} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k_3 C_{E_0}} \quad \text{Equação de Lineweaver}$$

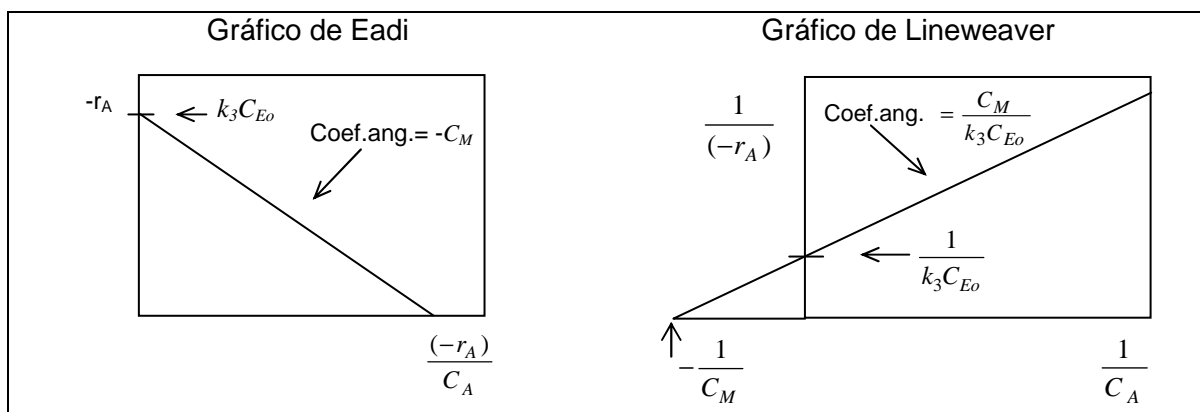


Figura 6.4 – Esquema gráfico da linearização das equações de Eadi e de Lineweaver

A de cinética de Michaelis-Menten para sistemas enzimáticos tem uma forma análoga ao modelo cinético de Monod para sistemas microbiológicos homogêneos em fase aquosa,

$$-r = \frac{\mu_m X}{Y} \frac{C_A}{K_S + C_A} \quad \text{Este aplica-se às moléculas individuais de substrato solubilizado que}$$

nestas condições podem ser transportadas por difusão para as células, atravessarem as paredes celulares e aí serem metabolizadas bioquimicamente. A resistência à difusão através da parede celular e no interior da célula está incorporada na equação do modelo cinético de Monod, e, dado a proximidade entre microorganismos e substrato aquoso no sistema de compostagem heterogêneo, a resistência à difusão na solução é negligenciável (Haug, 1993).



Nomenclatura:

$SV$  = Sólidos voláteis \*

$SV_i$  = Sólidos voláteis iniciais

$SV_P$  = Sólidos voláteis presentes num dado instante

$SV_b$  = Sólidos voláteis biodegradáveis

$SV_{nb}$  = Sólidos voláteis não biodegradáveis

$SV_{b,h}$  = Sólidos voláteis biodegradáveis hidrolizados

$SV_{comp}$  = Sólidos voláteis transformados em composto

$SV_{biom}$  = Sólidos voláteis transformados em biomassa celular

$m_i$  = massa do componente i

$X_j$  = grau de conversão da fracção j

Gases biológicos = essencialmente ( $CO_2 + H_2O$ ), com uma fracção negligenciável de outros ( $NH_3$ , COV's, etc).

\* Designação genérica da matéria orgânica, tal como é determinada experimentalmente, por diferença de pesagem durante incineração em mufla (inclui material biodegradável + não biodegradável).

De facto o processo de incineração não permite distinguir as fracções biodegradável ( $SV_b$ ) e não biodegradável ( $SV_{nb}$ ) dum substrato orgânico ( $SV$ ). A biodegradabilidade  $\beta$  terá de estimar-se indirectamente, através duma qualquer grandeza "observável" típica do sistema, como se verá.

São evidentes as seguintes relações:

$$SV_i = SV_{b,0} + SV_{nb,0} \quad \dots(6.2)$$

$$SV_{b,0} = \beta \cdot (SV_i) \quad \dots(6.3)$$

$$SV_{nb,0} = (1 - \beta) \cdot (SV_i) \quad \dots(6.4)$$

$$SV_i = \frac{SV_{b,0}}{\beta} = \frac{SV_{nb,0}}{1 - \beta} \quad \dots(6.5)$$

$$SV_{nb,0} = \frac{(1 - \beta)}{\beta} \cdot SV_{b,0} \quad \dots(6.6)$$

Considerando que os gases biológicos são constituídos essencialmente por  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , o balanço mássico global de  $SV$  em qualquer instante é dado por:

$$SV_{b,0} + SV_{nb,0} \equiv SV_i = SV_{nb} + SV_b + SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{O}_2} \dots (6.7)$$

ou:

$$SV_i = SVP + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{O}_2} \dots (6.8)$$

visto que:

$$SVP = SV_{nb} + SV_b + SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} \dots (6.9)$$

É importante notar que é o conjunto de componentes indicados na equação (6.9), designado por “sólidos voláteis presentes” (uma vez que os gases biológicos foram removidos para a fase gasosa), que é determinado em bloco na análise clássica de  $SV$ .

Da mesma maneira se pode escrever o balanço mássico da fracção biodegradável dos  $SV$ :

$$SV_{b,0} = SV_b + SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{O}_2} \dots (6.10)$$

e usando a nomenclatura abreviada:

$$m_{A_0} = m_A + m_R + m_T + m_Z + m_S \dots (6.11)$$

com:

$$m_S = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{O}_2} \dots (6.11.A)$$

Notar também que nos  $SVP$  estão incluídos não só os produtos finais da degradação biológica ( $SV_{comp} + SV_{biom}$ ) como os metabolitos intermédios ( $SV_{b,h}$ ), para além dos não reagidos ainda ( $SV_b$ ), e bem assim o oxigénio atmosférico incorporado no substrato sólido durante a fermentação.

Num sistema de compostagem temos duas grandezas “observáveis” importantes:

- 1)  $m_{\text{CO}_2}$  (massa de  $\text{CO}_2$  cumulativa libertada)
- 2)  $X_{SV}$  (grau de conversão de  $SV$ )

A observável  $m_{\text{CO}_2}$  gera uma curva relativamente bem discretizada ao longo do tempo, enquanto que a observável  $X_{SV}$  fornece só alguns pontos experimentais em todo o processo de compostagem. No entanto as duas observáveis relacionam-se pela



estequiometria da degradação, sendo possível obter também uma curva discretizada para  $X_{SV}$ .

O valor de  $X_{SV}$  obtêm-se laboratorialmente, como se disse por diferença de pesagem à passagem pela mufla a 600° C. Essa diferença de pesagem é calculada entre  $SV_i$  e  $SVP$ , ou seja,

$$X_{obs} \equiv X_{SV} = \frac{SV_i - SVP}{SV_i} \quad \dots (6.12)$$

Se introduzirmos as equações (6.8) e (6.11.A) atrás:

$$X_{obs} = \frac{SV_i - (SV_i - m_{CO_2} - m_{H_2O} + m_{O_2})}{SV_i} = \frac{m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2}}{SV_i} = \frac{m_s}{SV_i} \quad \dots (6.13)$$

Assim o valor experimental de  $X_{SV}$  ( $X_{obs}$ ) apenas contabiliza a perda de peso dos  $SV$  por volatilização em  $CO_2$  e  $H_2O$  durante o processo de oxidação na compostagem. Nestas condições  $X_{obs}$  é uma “conversão aparente” pois o  $CO_2$  não é o único produto final dum processo de compostagem e terão que considerar-se também os outros, como  $SV_{comp}$  e  $SV_{biom}$ .

Sendo assim poder-se-á definir um grau de conversão efectivo ( $X_{SV,efect}$ ) que traduza a fracção dos  $SV_i$  que se decompõem em produtos de compostagem final:

$$X_{SV,efect} = \frac{SV_i - (SV_{nb} + SV_b + SV_{b,h})}{SV_i} \quad \dots (6.14)$$

ou:

$$X_{SV,efect} = \frac{SV_{comp} + SV_{biom} + m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2}}{SV_i} \quad \dots (6.15)$$

atendendo à equação (7).

A relação entre estes dois graus de conversão é:

$$X_{SV,efect} = \frac{SV_{comp} + SV_{biom}}{SV_i} + X_{obs} \quad \dots (6.16)$$

ou seja, a “observável”  $X_{obs}$  subestima o grau de conversão efectivo.

Pode definir-se um terceiro grau de conversão que contabilize a totalidade da perda de peso dos  $SV_i$  independentemente dos produtos em que se transformaram (incluindo portanto os metabolitos intermédios), ou seja:

$$X_{SV,total} = \frac{SV_i - (SV_{nb} + SV_b)}{SV_i} \quad \dots(6.17)$$

ou seja:

$$X_{SV,total} = \frac{SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} + m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2}}{SV_i} \quad \dots(6.18)$$

tendo usado de novo a equação (6.7).

Pode verificar-se facilmente as relações entre estas três definições de conversão:

$$X_{SV,total} = \frac{SV_{b,h}}{SV_i} + X_{SV,effect} \quad \dots(6.19)$$

$$X_{SV,total} = \frac{SV_{b,h}}{SV_i} + \frac{SV_{comp} + SV_{biom}}{SV_i} + X_{obs} \quad \dots(6.20)$$

em que  $X_{obs}$  é sempre o mesmo valor.

A dificuldade de utilização das definições de  $X_{SV,effect}$  e  $X_{SV,total}$  está no acesso às grandezas  $SV_b$ ,  $SV_{b,h}$ , etc.

Como se referiu de início, o cálculo da biodegradibilidade  $\beta$  pela equação (6.1) passa pelo conhecimento de  $SV_{b,0}$ , que não é normalmente acessível experimentalmente. Contudo a equação (6.13) fornece uma relação que permite calcular  $\beta$  usando as observáveis  $X_{obs}$  e  $m_s (= m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2})$ . De facto tem-se:

$$X_{obs} = \frac{m_s}{SV_i} = \frac{m_s}{SV_{b,0}} \beta \quad \dots (6.21)$$

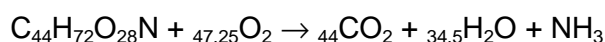
ou seja:

$$\beta = \frac{X_{obs}}{\left(\frac{m_s}{SV_{b,0}}\right)} \equiv \frac{\left(\frac{SV_i - SVP}{SV_i}\right)}{\left(\frac{m_s}{SV_{b,0}}\right)} \quad \dots (6.22)$$

É certo que o problema persiste pois o valor de  $SV_{b,0}$  não é conhecido: apenas trocámos a incógnita  $\beta$  por  $SV_{b,0}$ . A vantagem da equação (6.22) contudo é que embora  $SV_{b,0}$  não

seja conhecido “a priori” o valor do quociente  $m_S/SV_{b,o}$  pode ser estimado a partir de dados cinéticos, como se verá a seguir.

A grandeza  $m_S$  não é uma observável pura, ou no verdadeiro sentido da palavra, já que para o seu cálculo não entram apenas variáveis medidas. De facto  $m_S$  é estimado com base em uma observável medida experimentalmente (volume de cumulativo de  $CO_2$ ) e num coeficiente numérico obtido a partir da estequiometria global do processo, esta última obtida por cálculo teórico. O ponto de partida para o cálculo de  $m_S$  é na realidade a equação cinética global do processo de compostagem do substrato de fórmula empírica  $C_{44}H_{72}O_{28}N$ :



Esta fórmula empírica foi calculada a partir da análise elementar (C, H, N, O) da mistura usada como substrato nos ensaios de compostagem (Silveira, 1997). A equação mostra que por cada mole de  $CO_2$  produzida, também se produziram 34,55/44 moles de  $H_2O$  e consumiram-se 47,25/44 moles de  $O_2$ . Nestas condições, a massa total “gases biológicos” efectivamente produzidos (ou seja, descontada a incorporação de oxigénio do ar) é:

$$m_S \equiv m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2} = \frac{(vol.CO_2)}{22,41} \cdot \left\{ \left( \frac{44}{44} \right) \cdot 44 + \left( \frac{34,5}{44} \right) \cdot 18 - \left( \frac{47,25}{44} \right) \cdot 32 \right\} = 1,06 \cdot (vol.CO_2)$$

em que  $(vol,CO_2)$  é o volume de  $CO_2$  produzido cumulativamente ao longo do ensaio, em qualquer instante t.

### 6.3.2 CINÉTICA DO PROCESSO

Em seguida propõe-se um modelo de decomposição sequencial em que a fracção biodegradável ( $SV_{b,o}$ ) dos  $SV$  se transforma num mecanismo série/paralelo do tipo (Figura 6.6):

Premissas:

- 1 – A reacção de hidrólise ( $k_1$ ) não consome  $O_2$ .
- 2 – O  $CO_2$  e  $H_2O$  só se formam na reacção de compostagem (aeróbia) propriamente dita ( $k_2$ ), ou seja, quando se formam os produtos finais ( $S, T, Z$ ).

- 3 – O segundo passo do processo são três reacções simultâneas (em paralelo) gerando os três produtos finais da compostagem; as proporções mássicas relativas de  $SV_{comp}$ ,  $SV_{biom}$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  são função dos  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  respectivamente.
- 4 – Todas as cinéticas são de 1ª ordem.
- 5 – Parte-se da A puro ( $m_{A_0} \equiv SV_{b,0}$ ).
- 6 – Os  $SV_{nb}$  embora possam reagir (por exemplo hidrolizando-se e passando para a solução) não contribuem no entanto para a formação de nenhum dos produtos finais típicos da compostagem:  $SV_{comp}$ ,  $SV_{biom}$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . A sua variação de massa pode desprezar-se em face da variação total da massa do sistema:  $\Delta m = SV_i - SVP$ .
- 7 – Em compostagem a massa de biomassa celular formada ( $SV_{biom}$ ) será possivelmente desprezável em face às massas de  $SV_{comp}$  e  $m_{CO_2}$ . Nestas condições poderia fazer-se  $k_4 \ll k_3$ ,  $k_2$ ,  $k_1$  ou  $k_4 \approx 0$ . No entanto no que se segue considera-se o caso de  $k_4 \neq 0$ , embora como se verá ele não poderá ser estimado, pois o número de incógnitas (ou o número de graus de liberdade do sistema) é superior ao número de observáveis experimentais.

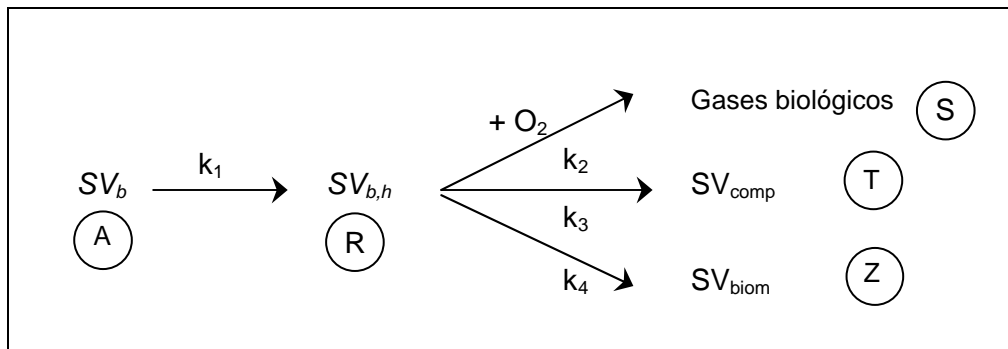


Figura 6.6 - Mecanismo cinético sequencial, série/paralelo

As equações cinéticas são:

$$-\frac{dm_A}{dt} = k_1 m_A \quad \dots (6.23)$$

$$-\frac{dm_R}{dt} = -k_1 m_A + k_2 m_R \quad \dots (6.24)$$

$$\frac{dm_S}{dt} = k_2 m_R \quad \dots (6.25)$$

$$\frac{dm_T}{dt} = k_3 m_R \quad \dots (6.26)$$

$$\frac{dm_Z}{dt} = k_4 m_R \quad \dots (6.27)$$

Integrando sucessivamente e fazendo:

$$k_{234} \equiv k_2 + k_3 + k_4 \quad \dots (6.28)$$

para abreviar a escrita, tem-se:

$$\frac{m_A}{m_{A_0}} = e^{-k_1 t} \quad \dots (6.29)$$

$$\frac{m_R}{m_{A_0}} = \frac{k_1}{k_{234} - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_{234} t} \right) \quad \dots (6.30)$$

$$\frac{m_S}{m_{A_0}} = \frac{k_2}{k_{234}} \left( 1 - \frac{k_{234}}{k_{234} - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_{234} - k_1} e^{-k_{234} t} \right) = \frac{k_2}{k_{234}} \cdot f(k, t) \quad \dots (6.31)$$

$$\frac{m_T}{m_{A_0}} = \frac{k_3}{k_{234}} \cdot f(k, t) \quad \dots (6.32)$$

$$\frac{m_Z}{m_{A_0}} = \frac{k_4}{k_{234}} \cdot f(k, t) \quad \dots (6.33)$$

em que se fez, para abreviar:

$$f(k, t) = 1 - \frac{k_{234}}{k_{234} - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_{234} - k_1} e^{-k_{234} t} \quad \dots (6.34)$$

Lembrar que para além das equações individuais (6.29), (6.30), (6.31) e (6.34) (que são independentes) há uma outra que resulta da sua soma (não independente), e que traduz a conservação da massa total do sistema, a qual já foi referida atrás, equação (6.11):

$$m_{A_0} = m_A + m_R + m_T + m_Z + m_S \quad \dots (6.11)$$

A determinação das incógnitas  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  tem que fazer-se à custa das “observáveis” do sistema ( $X_{obs}$ ,  $m_S$ ), visto não ser possível seguir experimentalmente a evolução das concentrações individuais  $C_A$ ,  $C_R$ ,  $C_T$ ,  $C_Z$  e  $C_S$ .

A utilização da “observável”  $X_{obs}$  introduz, contudo, mais uma incógnita ( $\beta$ ) no sistema (ver equação (6.21)) uma vez que faz interferir  $m_{A_0}$  :

$$X_{obs} = \frac{m_s}{SVi} = \frac{m_s}{m_{A_0}} \beta \quad \dots (6.35)$$

pelo que na realidade há cinco incógnitas a determinar, na totalidade. Não havendo “observáveis” suficientes, alguns dos  $k$  ficarão indeterminados, como se verá.

Uma utilização possível das equações integradas para calcular os  $k_i$  pode ser a seguinte.

**“Observável”  $X_{obs}$  :**

Partindo da equação (6.35):

$$X_{obs} = \frac{m_s}{SVi} = \frac{m_s}{SV_{b,0}} \beta = \left( \frac{m_s}{m_{A_0}} \right) \beta \quad \dots (6.35)$$

e substituindo  $(m_s/m_{A_0})$  dado de novo pela equação (6.32):

$$X_{obs} = \beta \frac{k_2}{k_{234}} f(k, t)$$

com  $f(k, t)$  dado pela equação (6.34); então, rearranjando:

$$X_{obs} = \left( \beta \frac{k_2}{k_{234}} \right) \left( 1 - \frac{k_{234}}{k_{234} - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_{234} - k_1} e^{-k_{234} t} \right) \quad \dots (6.36)$$

Observando a equação (6.36) verifica-se que:

$$t \rightarrow \infty \quad \therefore \quad f(k, t) \rightarrow 1$$

logo:

$$X_{obs, \infty} = \beta \frac{k_2}{k_{234}}$$

$$\dots (6.37)$$

Partindo da “observável”  $X_{obs}(t)$  gera-se uma função de  $t$  que pode ser comparada com a equação (6.21) usando o programa Table-2D (SPSS, 2000) sendo possível estimar os coeficientes:

$$\begin{cases} k_1 \\ k_{234} \end{cases}$$

e o grupo  $\beta \frac{k_2}{k_{234}}$

Resumindo, até esta altura calcularam-se os seguintes parâmetros:

$$\begin{aligned} &\rightarrow k_1 \\ &\rightarrow k_{234} \\ &\rightarrow (k_{234} / \beta k_2) \\ &\rightarrow \beta k_2 \end{aligned}$$

#### **Usando a equação (6.29) :**

Do balanço mássico de  $SV_b$  (da equação (6.10)) tira-se:

$$\begin{aligned} SV_b &= SV_{b,0} - (SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} + m_{CO_2} + m_{H_2O} - m_{O_2}) \\ &= SV_{b,0} - m_{CO_2} - m_{H_2O} + m_{O_2} - (SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom}) \end{aligned}$$

dividindo por  $SV_{b,0}$  (ou seja,  $m_{A_0}$ ) resulta,

$$\frac{SV_b}{SV_{b,0}} = 1 - \frac{m_S}{m_{A_0}} - \left( \frac{m_R + m_T + m_Z}{m_{A_0}} \right)$$

O primeiro membro é dado pela equação integrada, equação (6.29):

$$e^{-k_1 t} = 1 - \frac{m_S}{\beta \cdot (SV_i)} - \left( \frac{m_R + m_T + m_Z}{m_{A_0}} \right)$$

e reorganizando:

$$\left( \frac{m_S}{SV_i} \right)_t = \beta \left[ 1 - e^{-k_1 t} - \left( \frac{m_R + m_T + m_Z}{m_{A_0}} \right) \right] \quad \dots (6.38)$$

em que  $m_S(t)$  é uma “observável” tal como  $SV_i$ .

Substituindo  $m_R$ ,  $m_T$  e  $m_S$  pelas suas equações analíticas função do tempo (equações (6.29) a (6.33) tem-se:

$$\frac{m_S(t)}{SVi} = \beta \left[ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_{234} - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_{234} t}) - \frac{k_{34}}{k_{234}} \cdot f(k, t) \right] \quad \dots (6.39)$$

em que  $f(k, t)$  é dado pela equação (6.34). Abreviando esta equação:

$$\frac{m_S(t)}{SVi} = \beta \cdot g(k, t) \quad \text{ou seja} \quad \boxed{\frac{X_{obs}}{\beta} = g(k, t)} \quad \dots (6.40)$$

em que:

$$g(k, t) = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_{234} - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_{234} t}) - \frac{k_{34}}{k_{234}} \cdot f(k, t) \quad \dots (6.41)$$

Notar contudo que na função  $g(k, t)$  entra o grupo  $k_{34}$  que nesta altura ainda não é conhecido. Por isso terá que usar-se um processo iterativo para calcular  $k_{34}$  e que consiste em arbitrar  $k_{34}$  até que o coeficiente angular da recta correspondente á equação (6.40) seja unitário,

Sugere-se então que se siga um processo iterativo em que o ponto de partida seja  $k_{34}$  desconhecido, como indicado na parte direita da Figura 6.7, que mostra também a estratégia global do raciocínio.

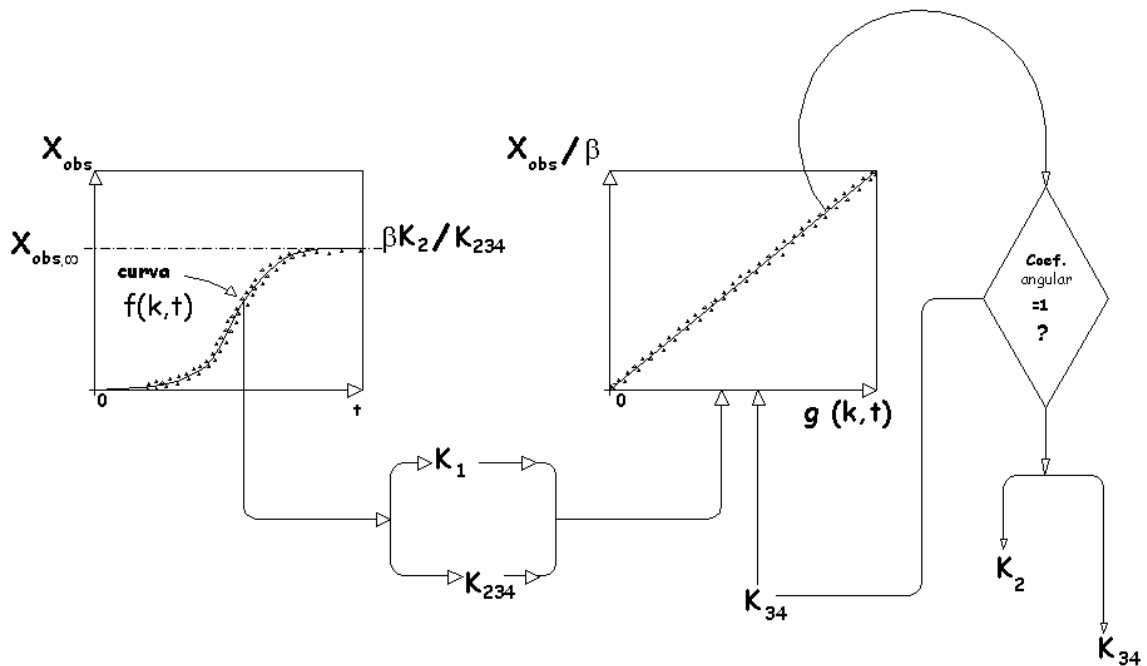


Figura 6.7 - Fluxograma de cálculo para modelo de reacções sequenciais



Notar que por falta de “observáveis” não é possível estimar os valores individuais de  $k_3$  e  $k_4$ , mas apenas a sua soma  $k_{34}$ . Além disso, o valor de  $\beta$  foi estimado independentemente através da fórmula empírica:

$$\beta = 0,830 - 0,028 \cdot L \quad \text{sendo } L \text{ o teor em lenhina numa base de sólidos voláteis (Haug, 1993)}$$

para um teor de lenhina de 8,7 (em base de sólidos voláteis e medido experimentalmente) obteve-se  $\beta = 0,6$ .

Uma vez calculados  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_{34}$  podem estimar-se os perfis de evolução temporal das grandezas não acessíveis experimentalmente, como por exemplo da fracção biodegradável dos SV, ou seja  $SV_b$ .

Assim, pela equação (6.29):

$$SV_b(t) = SV_{b,0} \cdot e^{-k_1 t}$$

ou seja:

$$SV_b(t) = \beta(SVi) \cdot e^{-k_1 t} \quad \dots (6.42)$$

e:

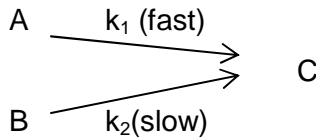
$$SV_{b,h}(t) = \beta \cdot (SVi) \cdot \left( \frac{k_1}{k_{234} - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_{234} t}) \quad \dots (6.43)$$

e finalmente:

$$SV_{comp}(t) + SV_{biom}(t) = \frac{k_{34}}{k_{234}} \cdot \beta \cdot (SVi) \cdot f(k, t) \quad \dots (6.44)$$

#### 6.4 CINÉTICA DO TIPO PARALELO ( $A \rightarrow C$ , $B \rightarrow C$ )

Haug and Ellsworth (1991) sugerem que a decomposição do sólido possa ser "simulada" por duas reacções em paralelo de ordem unitária, uma para a "fast decomposition", outra para "slow decomposition" (componentes mais refractários), que se supõe ser do tipo :



em que A e B são as porções biodegradáveis dos  $SV_i$  e C o produto da compostagem final, que terá que assumir-se como sendo:

$$C \equiv a(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2) + b(\text{composto}) + c(\text{biomassa})$$

Pode imaginar-se então os seguintes processos e balanços mássicos:

$$\begin{cases} \text{Substrato A : } A_{nb} + A_b \\ \text{Substrato B : } B_{nb} + B_b \end{cases} \quad (nb \equiv \text{não biodegradável})$$

e em qualquer instante:

$$\begin{aligned} SV_i &= (A_{nb,o} + A_b) + (B_{nb,o} + B_b) + m(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2) \\ &= (A_{nb,o} + B_{nb,o}) + (A_b + B_b) + m(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2) \\ SV_i &= SV_{nb,o} + SV_b + m(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2) \\ \overline{SVP} &\equiv \text{sólidos voláteis presentes} \\ SV_i &= SVP + m(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2) \end{aligned}$$

Em  $(A_b + B_b)$  estarão provavelmente incluídas as contribuições do "composto" e "biomassa" formados.

As equações cinéticas para a parte biodegradável dos  $SV$  são:

$$\begin{cases} SV_{b,o} = m_{Ao} + m_{Bo} \\ SV_b = m_A + m_B \end{cases}$$

Chamando  $\alpha$  à proporcionalidade inicial:

$$\alpha = \frac{m_{Ao}}{m_{Bo}} \quad \therefore \quad m_{Bo} = m_{Ao}(1 + \alpha)$$

$$SV_{b,o} = m_{Ao} + m_{Bo} = m_{Ao}(1 + \alpha)$$

$$\begin{cases} -\frac{d m_A}{dt} = k_1 m_{Ab} & \longrightarrow & m_A = m_{Ao} e^{-k_1 t} \\ -\frac{d m_B}{dt} = k_2 m_{Bb} & \longrightarrow & m_B = m_{Bo} e^{-k_2 t} \\ \frac{d m_C}{dt} = k_1 m_{Ab} + k_2 m_{Bb} & \longrightarrow & m_C = (m_{Ao} + m_{Bo}) - (m_A + m_B) \end{cases}$$

Quanto a  $m_C$ , substituindo  $m_A(t)$  e  $m_B(t)$  acima:

$$m_C = m_{Ao} + m_{Bo} - m_{Ao} e^{-k_1 t} - m_{Bo} e^{-k_2 t}$$

ou:

$$m_C = m_{Ao} (1 - e^{-k_1 t}) + m_{Bo} (1 - e^{-k_2 t})$$

que só precisa de ser adimensionalizada para ter a forma das equações 8146/7 do Table-2D (SPSS, 2000).

Para adimensionalizar dividir por  $(m_{Ao} + m_{Bo})$ :

$$\frac{m_C}{m_{Ao} + m_{Bo}} = \left( \frac{m_C}{SV_{b,0}} \right) = \left( \frac{1}{1 + \alpha} \right) (1 - e^{-k_1 t}) + \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) (1 - e^{-k_2 t})$$

O Table-2D (SPSS, 2000) dá pois:

$$\begin{cases} y \equiv (m_C / SV_{b,0}); b \equiv k_1 \\ a \equiv \frac{1}{1 + \alpha}; d \equiv k_2 \\ c \equiv \frac{\alpha}{1 + \alpha} \end{cases}$$

Quando  $t \rightarrow \infty$  é  $\left( \frac{m_C}{SV_{b,0}} \right) = 1$ . Assim:

$$\left( \frac{m_C}{SV_{b,0}} \right) = a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + c \cdot (1 - e^{-k_2 t})$$

Na prática não se tem acesso aos  $SV_{b,0}$  mas sim a  $SV_i = \frac{SV_{b,0}}{\beta}$  ( $\beta \equiv biodegradibilidade$ ).

Logo:

$$\left( \frac{m_C}{SV_i} \right) = \beta \left[ a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + c \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \right] \quad \dots (6.45)$$

Assim uma representação gráfica da “observável”:

$$\frac{m_C(CO_2 + H_2O - O_2)}{SV_i} \quad \text{vs.} \quad t$$

dará:

$$\begin{cases} a \cdot \beta = \frac{1}{1 + \alpha} \beta \\ c \cdot \beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \beta \end{cases}$$

O valor de  $\beta$  tem de estimar-se separadamente através de outra “observável”, a qual pode ser a  $m(CO_2 + H_2O - O_2)_\infty$ .

Na equação (6.45) quando  $t \rightarrow \infty$  é:

$$\frac{m_{C,\infty}}{SV_i} = \beta$$

logo:

$$\beta = \frac{m_{C,\infty}}{SV_i} = \frac{m(CO_2 + H_2O - O_2)_\infty}{SV_i}$$

Na realidade o que o Table-2D (SPSS, 2000) dá é o quociente seguinte, obtido por substituição desta equação na equação (6.45):

$$\frac{m_C}{SV_i} = \frac{m_{C,\infty}}{SV_i} \left[ a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + c \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \right]$$

ou seja:

$$\frac{m_C}{m_{C,\infty}} = a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + c \cdot (1 - e^{-k_2 t})$$

## 7 SÍNTESE DOS MODELOS PROPOSTOS

Tendo por base os assuntos expostos nas secções anteriores, propõem-se então os seguintes modelos possíveis para a descrição do processo de compostagem, utilizando diferentes cinéticas e diferentes sistemas de contacto. Com os modelos abaixo propostos, procura-se cobrir situações extremas.

Tabela 7.1 – Resumo dos modelos propostos

MODELO		TIPO DE CONTACTO *	FASE REACTIVA**	REAGENTE LIMITANTE	TIPO DE CINÉTICA
DIFUSIVO		- Tubular Com dispersão axial - Pistão - CSTR	Gas	(Difusão de oxigénio)	(Não controla)
CINÉTICO	DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS (PENETRAÇÃO TOTAL)			Oxigénio	-ordem zero -ordem unitária (irreversíveis)
	DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS (PENETRAÇÃO PARCIAL: BIOFILME)			Oxigénio	-ordem zero -ordem unitária (irreversíveis)
	DE AGREGAÇÃO DE PARÂMETROS (SEQUENCIAL)	Descontínuo uniforme	Sólido	Sólidos voláteis biodegradáveis	Sequencial irreversível de ordem unitária

\* Em estado pseudo estacionário.

\*\* De onde provém o reagente limitante.

## **8 ENSAIOS LABORATORIAIS DE COMPOSTAGEM**

### **8.1 OBJECTIVOS**

- Objectivo geral

O trabalho realizado consistiu na concepção e instalação de um sistema de compostagem automatizado e utilização dessa instalação para o processamento de dois substratos orgânicos, em condições operacionais controladas.

- Objectivos específicos

A concepção da instalação e a escolha dos substratos orgânicos processados, basearam-se nos objectivos que se pretendiam atingir:

- Testar a funcionalidade da instalação sob o ponto de vista da “performance” dos reactores, do controle automático do processo e da amostragem automática da fase gasosa.
- Operar em condições isotérmicas e esclarecer o efeito da temperatura na degradação de diferentes substratos.
- Variar as características do arejamento alterando o teor em oxigénio da corrente gasosa e verificando quais as consequências no processo fermentativo.
- Conhecer as diferenças no desenrolar da compostagem devido à composição do substrato: complexa (hidratos de carbono, prótidos e lípidos) ou simples (um só tipo: hidrato de carbono).
- Obter conjuntos de resultados experimentais para validar um modelo cinético.

## **8.2 INSTALAÇÃO LABORATORIAL**

### **8.2.1 INTRODUÇÃO**

Todos os sistemas laboratoriais têm com base a operação de reactores, uns de maior outros de menor dimensão, mas em todos eles a quantidade de massa que comportam não é suficiente para conservar a energia calorífica gerada e que se perde por condução para o ambiente, devido a uma excessiva área de transferência de calor por unidade de volume. Assim, em todas as montagens laboratoriais os reactores estão rodeados por material isolante ou imerso num banho termostatizado

O tipo de montagem experimental está intimamente relacionado com o tipo de operação e sistema de controle pretendido, podendo as variáveis originar diferentes combinações possíveis, correspondentes a estudos laboratoriais distintos.

Dessas diferentes combinações de variáveis operacionais e de controle salientam-se as seguintes, originando diversas configurações do sistema:

- Sistema “batch”, ou contínuo com alimentação periódica de resíduos frescos.
- Reactor com, ou sem, agitação. A agitação pode ser por remeximento periódico, o que implica uma paragem do processo, ou por agitação mecânica, que pode ser periódica ou contínua e com pás ou por rotação do reactor.
- O sistema pode ser autotérmico ou isotérmico. Num sistema autotérmico não é imposto nenhum gradiente de temperatura à massa em compostagem. Num sistema isotérmico é usada uma fonte de calor para forçar a temperatura do reactor a manter-se num determinado valor.
- A fonte de calor pode ser externa ao reactor, por imersão num banho termostatizado, ou situada dentro do reactor, por aquecimento do ar em compostagem.
- O ar de alimentação pode estar à temperatura do ambiente exterior ao sistema, ou ser aquecido à temperatura da massa em compostagem.

Algumas configurações possíveis que se podem encontrar na literatura (Bari, 2000, Silveira, 1997; Tseng, 1995; Nakasaki, 1985.a, 1988; Bach, 1984, 1985; Strom, 1985. a; Sikora, 1983; Ashbolt, 1982; Schulze, 1962) são:

- Sistema autotérmico com isolante, sem fonte de calor e sem controle de nenhum parâmetro.
- Sistema autotérmico com isolante, sem fonte de calor e com controle da temperatura pelo sistema de “feedback” através do caudal de arejamento.
- Sistema autotérmico com fonte de calor e controle electrónico diferencial da temperatura da fonte relativamente à massa de compostagem.
- Sistema isotérmico com isolante, com fonte de calor e sem ou, com controle da concentração de  $O_2$  no gás de exaustão pelo sistema de “feedback” através do caudal de arejamento.

### **8.2.2 INSTALAÇÃO E SUA OPERAÇÃO**

A instalação é composta por seis unidades fundamentais interligadas entre si segundo o esquema da Fig. 8.1.

O centro da instalação (A) são quatro reactores operando em paralelo, e como tal, independentes uns dos outros. Os reactores foram construídos em aço-inox 316 com parede dupla, são cilíndricos apresentando um volume vazio de 300 mm de altura por 140 mm de diâmetro, e possuem tampa em vidro acrílico de 30 mm de espessura onde foram acopladas as sondas de temperatura e a entrada e saída da ventilação. A dupla parede dos reactores permite a existência de uma bainha com uma espessura de 3 mm, onde circula um fluido quente ou frio, funcionando como permutador de calor. Na base dos reactores existe um orifício com válvula, que quando aberta permite a retirada de lixiviados. O volume útil de cada reactor está confinado a um cesto em malha de aço, que serve de suporte à massa de sólidos ( 3,53 dm<sup>3</sup>).

Periféricamente está a unidade de controlo térmico dos reactores (B) que controla a temperatura da massa em compostagem em cada um dos reactores por intermédio de 4 sondas Pt100, inseridas nos reactores até meia altura destes e ligadas a 4 controladores de leitura digital, onde é fixada a temperatura operacional pré - estabelecida. Consoante a temperatura da massa em compostagem é superior ou inferior ao valor fixado, os controladores fazem accionar ou desligar as válvulas de três vias que admitem a circulação de um fluido frio ou quente, respectivamente, nas bainhas dos reactores.



Directamente ligada aos reactores está a unidade de medida (C), composta por 4 rotâmetros munidos com 4 válvulas de agulha, um medidor de fluxo mássico (ALBORG 0-2000 cm<sup>3</sup>) e 17 válvulas electromagnéticas de três vias. Esta unidade permite mudar o sentido do arejamento e fazer a amostragem do gás de arejamento e de exaustão dos reactores, encaminhando-os para uma medição de caudal mássico, ou para uma análise cromatográfica. A operação da unidade de medida pode ser manual ou automática, sendo neste caso comandada pela unidade de controlo (D).

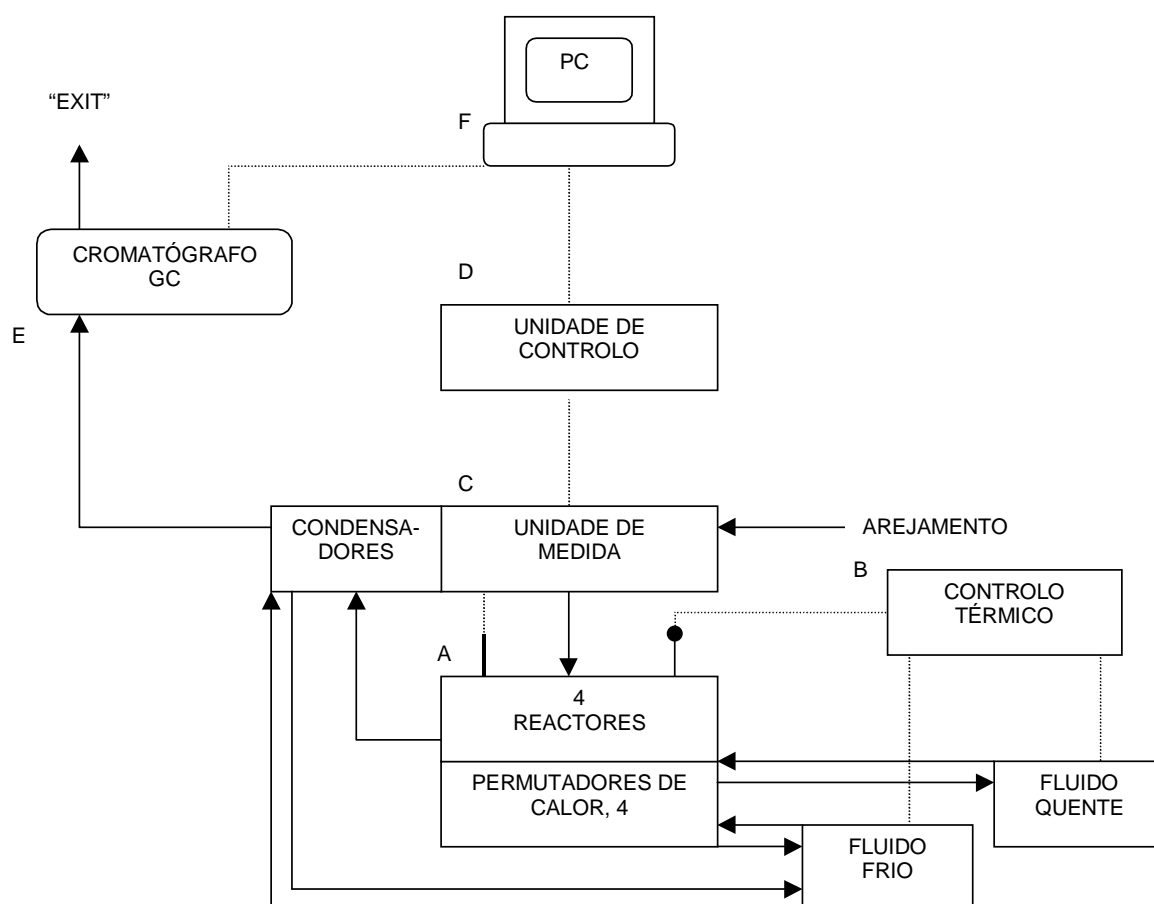


Figura 8.1 – Representação esquemática da instalação laboratorial

A peça fundamental do automatismo da instalação é a unidade de controlo (D), que estabelece a interligação entre placas, e é constituída por:

- Interface de multiplexagem, específica da aplicação;
- duas placas PCLD 786 de SSR's e relay's, para comando das electroválvulas;

- uma placa PCLD 889 com circuito de junção fria, para ligação a termopares;
- uma ramificação para o cromatógrafo, formada por uma fonte de alimentação simétrica e um amplificador diferencial duplo de sinal do GC;
- ramificação para o computador, através duma placa de aquisição nele instalada, PCL 818, que converte os sinais analógicos em digitais.

Outra unidade periférica é o cromatógrafo, GC (E) da CROMPAC equipado com duas colunas de enchimento (Hayesep Q 80/100, 1,5m×5mm×3mm e Molecular Sieve 5A 60/80, 1,7m×5mm×3mm) instalados em série. A injeção e orientação do fluxo nas colunas são automatizados através de duas válvulas pneumáticas.

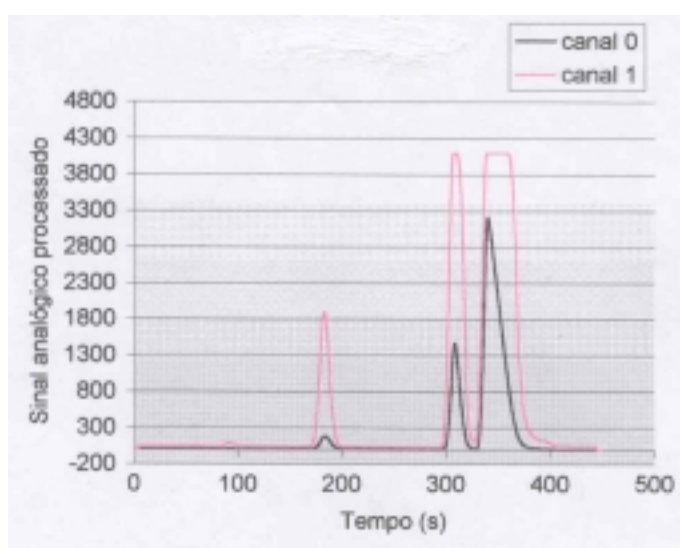


Figura 8.2 – Cromatograma de uma amostra de ar atmosférico. Da esquerda para a direita encontram-se os picos de CO<sub>2</sub>, do O<sub>2</sub>, e do N<sub>2</sub>.

Cada análise de gás amostrado fornece concentrações de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, demorando 9 minutos. O sinal é adquirido com duas ampliações diferentes (uma dez vezes superior à outra) e é processado por computador. O resultado é imediatamente registado em papel por uma impressora Epson e armazenado em disco. Na Figura 8.2 apresenta-se um exemplo dum cromatograma típico.

A gestão da unidade de controlo, o processamento dos sinais de cromatografia e armazenamento cronológico dos resultados de temperatura de caudal de gás e cromatogramas, é feito em computador (F), com um programa especificamente concebido para o efeito, em linguagem “turbo-C”.

O diálogo com o programa é realizado com um simples editor de texto, através de simples comandos.

Nas Figuras 8.3 a 8.7 apresentam-se fotografias da instalação laboratorial e do equipamento, realçando alguns promenores, como seja, as características dos reactores.

Figura 8.3 – Vista frontal dos quatro reactores com as quatro sondas PT100.

Figura 8.4 – Pormenor de um reactor e da tampa em vidro acrílico com as ligações de entrada e saída, e termopar.

Figura 8.5 – Da esquerda para a direita: cesto em malha de aço-inox; interior de um reactor (tubo central perfurado e tubo lateral para exaustão/admissão pelo fundo); tampa em vidro acrílico com o pormenor da bainha de suporte ao termopar.

Figura 8.6 - Da esquerda para a direita: misturador de gases; computador e unidade de controlo com as placas electrónicas; cromatógrafo; unidade de medida e condensadores; banho criostato.

Figura 8.7 – Imagem das unidades Soxtec (esquerda) e de extracção para determinação de fibra da VELP (ao fundo).

### 8.3 SUBSTRATO ORGÂNICO

Como já foi referido, a escolha dos substratos orgânicos para os ensaios laboratoriais baseou-se nos objectivos a atingir. Parte desses objectivos reside no estudo de alguns parâmetros operacionais do processo de compostagem e para que eles possam ser individualmente analisados, é necessário que o substrato tenha sempre a mesma composição e ofereça o mesmo comportamento quando fermentado nas mesmas condições. Nesse sentido optou-se pela utilização de substratos modelo.

Um dos substratos é a pasta celulósica não branqueada cuja composição se apresenta na Tabela 8.1. O facto deste material ser constituído por 90% de celulose conferir-lhe-á um comportamento próprio de um substrato puro. No entanto, este material sofreu uma série de tratamentos químicos, sendo por isso desequilibrado para um processamento biológico, pelo que é necessário a adição de nutrientes.

Tabela 8.1 – Composição química dos substratos, % base seca

	Valores de bibliografia, Marshall, 1994			Valores experimentais				
	Fracções do arroz			Fracções do arroz e mistura de fracções				Pasta celulósica
	Casca	Farelo	Farinha	Casca	Farelo	Farinha	Mistura 50:34:16	
Cinza	15,3-24,4	9,2-11,5	0,4-0,9	14,9	13,3	1,0	12,3	0,6
Azoto Kj.				0,7	2,1	1,3	1,3	Ausente
Carbono				37,6	40,0	40,9	38,9	41,6
Amido	1,8	16,1	90,2	20,6			18,5-23,7	1,8
Hemicelulose				19,7	22,5	11,4	21,2	7,8
Celulose				33,4	16,6	0,7	22,4	90,2
Lenhina				12,6	6,8	0,3	8,7	1,1
Açúcares							6,4	6,2
Proteína	2,3-3,2	13,2-17,3	7,3-8,3	4,3	12,3	7,6	7,6	Ausente
Lípidos	0,4-0,7	17,0-22,9	0,4-0,6	1,3	10,9	0,6	4,2	Ausente

O outro substrato, substrato misto, é constituído por uma mistura de farinha e resíduos resultantes do processamento artesanal de arroz, na seguinte proporção mássica (bs): 16:34:50 para farinha, farelo e casca, respectivamente.

Este substrato é um produto natural e como tal tem sempre a mesma composição, que se apresenta na Tabela 8.1, quer por constituinte, quer da mistura. Na referida tabela

encontram-se valores experimentais e valores de bibliografia cuja comparação se apresenta na Figura 8.8.

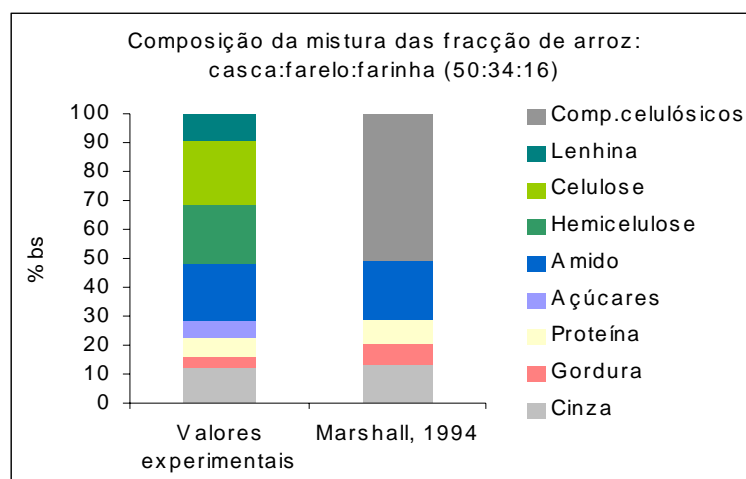


Figura 8.8 – Comparação entre os valores de bibliografia e os experimentais obtidos para a composição da mistura

Experimentalmente foi efectuada uma caracterização física da mistura, relativamente à sua granulometria e densidade, apresentando-se na Tabela 8.2 os valores desses parâmetros.

Tabela 8.2 – Características físicas das fracções do arroz e da mistura de fracções

	Casca	Farelo	Farinha	Mistura 50:34:16
Análise granulométrica: fracção mássica vs classe de diâmetros (mm)				
$D_p$ (mm)	0,94	0,25	0,12	0,58
$\rho_b$ (g·cm <sup>-3</sup> )	0,14	0,27	0,58	0,23
$\rho_r$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,60	1,51	1,59	1,57

NOTA -  $D_p$  é o diâmetro de Sauter;

-  $\rho_b$  refere-se à massa volúmica do substrato – densidade “bulk” ;

-  $\rho_r$  refere-se à massa volúmica da matriz sólida – densidade verdadeira – determinada por picnometria (Matos, 1995) com degasificação por ultrasons.

## 8.4 CONTROLE DO PROCESSO

Os ensaios de compostagem foram monitorizados a três níveis:

- termicamente, por medição da temperatura do material em degradação no interior dos reactores e consequente controle da temperatura operacional;
- por amostragem e análise da fase gasosa, incluindo os respectivos condensados;
- por amostragem e análise da fase sólida.

Apenas o controle térmico e a amostragem da fase gasosa para o cromatógrafo e medidor de fluxo mássico eram efectuados em tempo real. A restante monitorização era em “of line”, mas interactiva como computador.

### 8.4.1 ANÁLISE DA FASE GASOSA

Na Figura 8.9 apresenta-se o diagrama de fluxos de alimentação e exaustão dos reactores com os componentes necessários à amostragem da fase gasosa e medição da temperatura.

A amostragem da fase gasosa foi intermitente com intervalos de tempo de duas a três horas para cada reactor, amostrando-se o gas de exaustão e também a alimentação gasosa quando esta possuía uma composição diferente da do ar atmosférico. A amostragem da corrente gasosa de exaustão ocorreu após remoção da humidade numa coluna de condensação, através da permuta de calor com um fluido a 10°C, seguida da passagem por um exsicante (silica-gel).

A corrente gasosa amostrada é desviada para: um medidor de fluxo mássico para medição de caudal, ou um cromatógrafo de fase gasosa para análise da sua composição volumétrica em três réplicas.

Paralelamente efectuou-se o controle do condensado medindo o seu volume e pH.



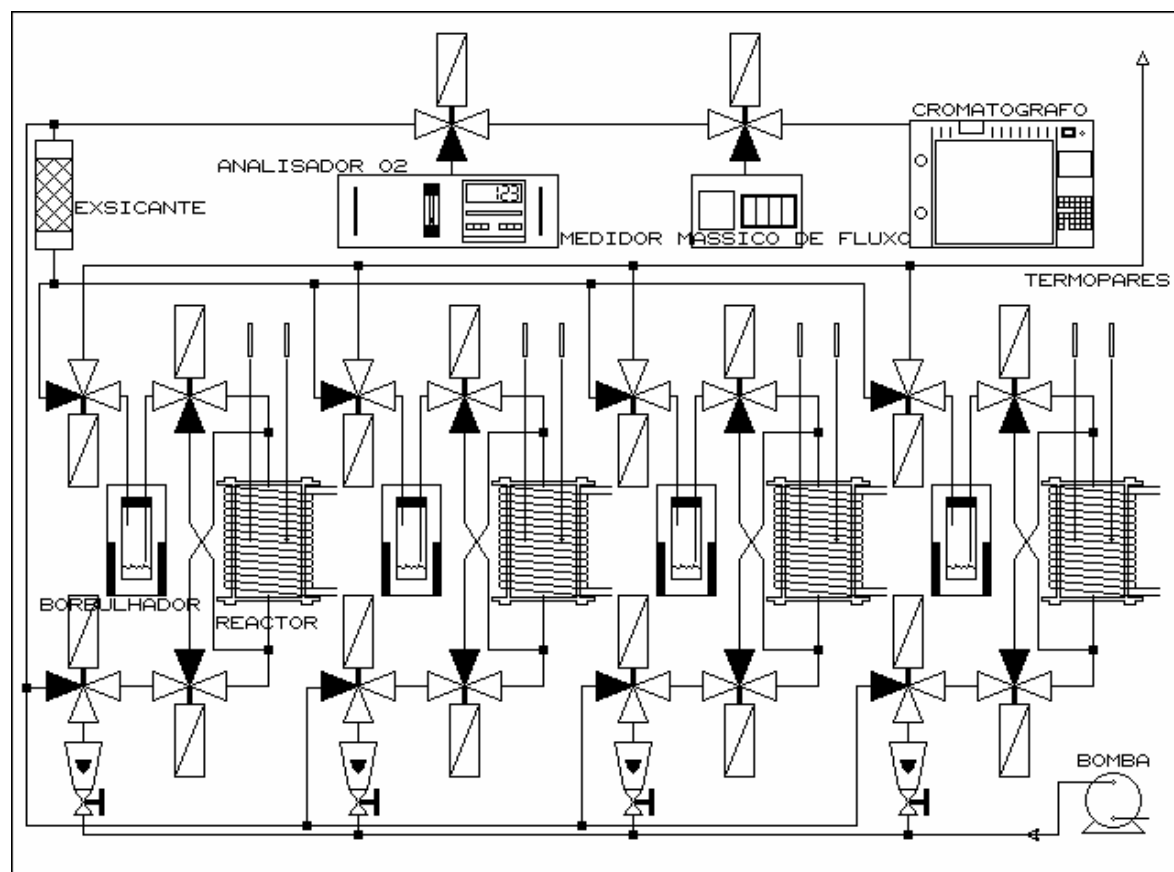


Figura 8.9 – Diagrama de fluxos

#### 8.4.2 ANÁLISE DA FASE SÓLIDA

Na fase sólida é medida a temperatura em intervalos de tempo de duas a três horas para cada reactor (com duas réplicas em cada medição).

O material em degradação nos reactores foi sujeito a amostragem descontínua. Esta efectuou-se com intervalos de tempo variáveis, que foram dos três aos dez dias. Cada amostragem consistiu no arrefecimento rápido do reactor, na sua abertura, pesagem do material, homogeneização manual e retirada de uma amostra do sólido com cerca de 50 g para análise subsequente. O material era logo de seguida introduzido no reactor, decorrendo um lapso de tempo de cerca três horas até se atingir o estado térmico anterior à amostragem.

Paralelamente efectuou-se o controle do lixiviado da fase sólida medindo o seu volume e pH. Esporadicamente quantificou-se o CQO desse lixiviado durante um ensaio.

## 8.5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 8.5.1 ANÁLISE DA FASE GASOSA

A análise da fase gasosa começa pela medição dos caudais de alimentação e de exaustão, por intermédio de um medidor de fluxo mássico na gama de 0-2000 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> (PTN).

A evolução da actividade microbiológica foi seguida através da análise de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e N<sub>2</sub> nos gases de exaustão, efectuando-se três amostragens seguidas da respectiva análise por cromatografia gasosa e detector de condutividade térmica. O CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> foram separados numa coluna de Hayesep Q 80/100 e o O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> numa coluna de Molecular Sieve 5A 60/80, operando à temperatura de 50°C e com hélio como gás de arraste com um caudal de 20 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> em cada coluna. Nestas mesmas condições o cromatógrafo foi previamente calibrado com um padrão misto pressurizado, constituído por: 0,5% de CH<sub>4</sub>, 2,5% de CO<sub>2</sub>, 19% de O<sub>2</sub> e 78% de N<sub>2</sub>. Periodicamente procedeu-se à confirmação ou recalibração do cromatógrafo.

### 8.5.2 ANÁLISE DA FASE SÓLIDA

A leitura da temperatura foi feita através de termopares tipo K (também designados por níquel-cromoníquel, chromel-alumel) inseridos nas tampas dos reactores até meia altura destes (ver Figura 8.4) e ligados a um circuito electrónico de multiplexagem.

A amostragem do material sólido teve como objectivo a análise de vários parâmetros que de seguida se referem, juntamente com a técnica analítica utilizada.

- Massa total – pesagem em balança digital ( $\pm 0,1$  g).
- Humidade, H – secagem em estufa a 105°C durante  $\approx 12$  h (três réplicas).
- Sólidos voláteis, SV – incineração a 600°C durante 2 h (ASTM – D1102-84) (três réplicas).
- pH – mistura de 10 g de amostra t.q. em 500 cm<sup>3</sup> de solução CaCl<sub>2</sub> 0,1M (Federal Compost Quality Assurance Organization, 1994, “Methods book for the analysis of compost”), 5 min de agitação vigorosa seguida de repouso e análise do sobrenadante por potenciometria com eléctrodo de vidro.

- Potencial redox – mistura de 10 g de amostra t.q. em 500 cm<sup>3</sup> de água destilada, 15 min de contacto e análise do sobrenadante por potenciometria com eléctrodo de platina.
- Condutividade eléctrica – mistura de 10 g de amostra t.q. em 500 cm<sup>3</sup> de água destilada, 5 min de agitação vigorosa seguida de repouso e análise do sobrenadante num condutivímetro com célula de vidro.
- Azoto Kjeldahl e amónia – procedimento segundo a nota de aplicação AN16/79 da Tecator, com utilização das respectivas unidades de digestão e destilação, sobre cerca de 1 g de amostra t.q. (três réplicas).
- Amónia – destilação em meio alcalino na unidade de destilação da Tecator, sobre cerca de 1 g de amostra t.q. (três réplicas).
- Proteína bruta – diferença entre o teor de azoto Kjeldahl e o teor de amónia multiplicada por 5,95 (factor de conversão para as proteínas do arroz, segundo C.S. James, 1995, em “Analytical Chemistry of Foods”).
- Lípidos – extração de Soxhlet com éter numa unidade Soxtec da Tecator e gravimetria, sobre cerca de 3 g de amostra seca, moída e <1mm.
- Amido - por polarimetria segundo a norma portuguesa NP 2026 de 1987, sobre amostra seca, moída e <1mm.
- Açúcares simples – extração com EtOH 80% e aplicação do método gravimétrico de Munson-Walker (AOAC – Official methods of analysis, 1990) sobre cerca de 10 g de amostra seca, moída e <1mm.
- Carbono orgânico – método de Tinsley de estimativa do carbono orgânico por oxidação pelo dicromato com refluxo (Tinsley, 1950, Trans. IV Int. Cong. Soil Sci.I 161-164) sobre cerca de 0,06 g de amostra seca, moída e <1mm.
- Substâncias extractáveis - extracção com EtOH 80% sobre cerca de 10 g de amostra seca, moída e <1mm, seguida de decantação para separação de fracções (precipitado/solúvel). O precipitado é seco, pesado e analisado o carbono orgânico. Do sobrenadante é retirada uma aliquota de 2,5 cm<sup>3</sup>, é evaporado o solvente fazendo borbulhar N<sub>2</sub> e é analisado o carbono orgânico.
- Compostos lenhinocelulósicos – método de Van Soest sobre cerca de 1 g de amostra seca, moída <1mm e >0,090 mm (três réplicas), utilizando a unidade de extracção para determinação de fibra da VELP. Aplicação de duas variantes do método: i) procedimento segundo as notas de aplicação AN06/79, AN03/78 e AN04/78 da Tecator por três extracções sucessivas, sendo a última com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% para solubilização da celulose; ii) procedimento segundo as notas de aplicação AN06/79 e AN03/78 da Tecator por extracções sucessivas, seguidas de uma terceira extração com KMnO<sub>4</sub> para oxidação

da lenhina e a celulose é determinada por calcinação ( Ry H. K. Goering “Forage Fiber Analysis”).

- Compostos húmicos – este parâmetro consta de duas determinações sequenciais: i) carbono húmico total - sobre cerca de 1 g de amostra seca, moída e <1mm são realizadas três extracções sucessivas com NaOH 0,1 N, numa aliquota do extracto composto é analisado o carbono orgânico (húmico total); ii) numa aliquota do extrato alcalino anterior é efetuada uma extracção ácida originando um precipitado e um sobrenadante, numa aliquota do sobrenadante é analisado o carbono orgânico (fúlvico). Por diferença entre i) e ii) determina-se o teor de ácidos húmicos (Gianni Zorzi, 1988, “Produzione ed Impiego del Compost”, Corso di aggiornamento e specializzazione - I.A.P. - San Michele All’Adige – Trento).

## 8.6 PLANO EXPERIMENTAL E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Os ensaios de compostagem realizados podem agrupar-se em duas categorias; os preliminares, que por tentativas permitiram seleccionar um conjunto de condições experimentais satisfatórias para a realização da segunda categoria de ensaios finais, que obedecem a um plano previamente estabelecido. O plano de ensaios visou o estudo de três parâmetros: a especificidade do substrato, a temperatura de operação e o efeito da concentração em oxigénio no arejamento.

No estudo sobre a especificidade do substrato compararam-se dois materiais, pasta celulósica (P) e a mistura (M) de farinha, farelo e casca (16:32:50) de arroz. A composição inicial dos dois materiais compostados está presente na Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Composição inicial dos materiais no ensaios finais

	Pasta (P)	Mistura (M)
Subtrato seco (g)	383	840
Semente (g)	43	-
CaCO <sub>3</sub> (g)	106	210
KNO <sub>3</sub> (g)	39	-
Solução de nutrientes 1 (cm <sup>3</sup> )	78	-
Solução de nutrientes 2 (cm <sup>3</sup> )	86	-
Solução de nutrientes 3 (cm <sup>3</sup> )	86	-
Água destilada (cm <sup>3</sup> )	627	1260
Humidade (H) (%)	60	55
Sólidos Voláteis (SV) (%)	74	71
FAS ("free air space") *	0,86	0,75

Obs:

i) A semente é composto de pasta celulósica. O CaCO<sub>3</sub> é utilizado como agente tampão (Waksman, 1939).

ii) O KNO<sub>3</sub> foi adicionado para satisfazer a razão C:N de 20:1 (Haug, 1991 e Waksman, 1939).

iii) A solução de nutrientes 1 é composta por 8,5 g·dm<sup>-3</sup> de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 21,75 g·dm<sup>-3</sup> de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 33,4 g·dm<sup>-3</sup> de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

iv) A solução de nutrientes 2 é composta por 0,25 g·dm<sup>-3</sup> de FeCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O + 22,5 g·dm<sup>-3</sup> de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

v) A solução de nutrientes 3 é composta por 27,5 g·dm<sup>-3</sup> de CaCl<sub>2</sub>.

As soluções 1, 2 e 3 têm uma composição análoga à do procedimento do Standard Methods para o teste de BOD, mas as concentrações e quantidades adicionadas foram de modo a satisfazer a relação C:P de 140:1 e manter a mesma relação entre todos os nutrientes que é usada no teste de BOD.

\* FAS=1-M·(ρ<sub>H</sub>-H<sub>pH</sub>+H<sub>p</sub>)/(Vρ<sub>r</sub> ρ<sub>H</sub>), com M=massa seca(g), ρ<sub>r(mistura)</sub>=1,57g·cm<sup>-3</sup>, ρ<sub>r(pasta)</sub>=1,54g·cm<sup>-3</sup>, ver secção 1.3.3.

O parâmetro temperatura foi estudado através da realização de ensaios isotérmicos a 30°C, a 40°C, a 50°C e a 60°C, aplicável aos dois substratos.

Para o parâmetro concentração de oxigénio no arejamento ensaiaram-se quatro níveis: 10%, 21%, 30% e 50% de teor de oxigénio, utilizando como alimentação aos reactores ar proveniente de um compressor (limpo e seco), ou uma mistura de ar com azoto (no caso dos 10%), ou misturas de ar e oxigénio (no caso dos 30 % e 50%). As misturas foram efectuadas num misturador de gases da SIGNAL (modelo 850) e ocasionalmente com dois rotâmetros munidos com válvulas de agulha. O estudo deste parâmetro aplicou-se apenas ao substrato misto (M), mas a dois níveis de temperatura, 30°C e 50°C.

Na Tabela 8.3 apresenta-se um resumo dos ensaios realizados, atribuindo um código a cada um, de acordo com o parâmetro estudado. Nesse código os dois primeiros algarismos indicam o teor de oxigénio no arejamento (em % volume), a letra distingue o tipo de substrato, os dois algarismos entre parênteses referem a adição de carbonatos de cálcio (em % peso) e os últimos dois algarismos são a temperatura de operação em °C. A seguir a esta sequência, as letras A, B e C designam as réplicas efectuadas.

Tabela 8.4 – Condições operacionais dos ensaios experimentais

Ensaio preliminar :				
Pasta - Com e sem semente - Com nutrientes - Com revolvimento	Casca de arroz - Fracção granulométrica de 2,8 a 1,4 mm - Com revolvimento	Mistura - Com e sem revolvimento		
		40°C	45°C	55°C
21P(0)Pre	21C(0)Pre	21M(0)40	21M(0)45	21M(0)55
Ensaio preliminar: - com adição de CaCO <sub>3</sub> (10% bs) :				
Pasta - Com semente e com nutrientes - Com revolvimento		Mistura - Com revolvimento		
40°C	50°C	40°C	50°C	
21P(10)40	21P(10)50	21M(10)40	21M(10)50	
Ensaio final: pasta a diferentes temperaturas :				
- Com adição de CaCO <sub>3</sub> (25% bs) - Com semente e com nutrientes ; - com revolvimento e amostragem				
30°C	40°C	50°C	60°C	
21P(25)30	21P(25)40	21P(25)50	21P(25)60	
Ensaio final: mistura a diferentes temperaturas :				
- Com adição de CaCO <sub>3</sub> (25% bs) - Com revolvimento e amostragem				
30°C	40°C	50°C	60°C	
21M(25)30 A	21M(25)40	21M(25)50 A	21M(25)60	
Ensaio final: mistura com diferentes teores de oxigénio no arejamento :				
- A 30°C - Com adição de CaCO <sub>3</sub> (25% bs) ; - com revolvimento e amostragem				
10%	21%	30%	50%	
10M(25)30	21M(25)30 B e C	30M(25)30	50M(25)30 A e B	
Ensaio final: mistura com diferentes teores de oxigénio no arejamento :				
- A 50°C - Com adição de CaCO <sub>3</sub> (25% bs) ; - com revolvimento e amostragem				
10%	21%	30%	50%	
10M(25)50	21M(25)50 B e C	30M(25)50	50M(25)50	

## 9 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta de uma forma sucinta mas comentada, os resultados dos ensaios experimentais de compostagem, realizados de acordo com as condições apresentadas no Quadro 8.1, separando-se os resultados preliminares (Secção 9.1) dos resultados finais (Secção 9.2). A apresentação detalhada desses mesmos resultados encontra-se nas tabelas e gráficos dos ANEXOS O e P

A síntese dos resultados experimentais baseia-se no cálculo de alguns parâmetros, essenciais à sua interpretação, nomeadamente:

- volume de  $CO_2$  produzido acumulado até ao instante  $t=n$ ,

$$V_{CO_2} = \sum_{n=1}^n \frac{(y_{CO_2n-1}v_{n-1} + y_{CO_2n}v_n)}{2} (t_n - t_{n-1}) \quad [dm^3PTN]$$

- coeficiente de respiração ou estequiometria da reacção,

$$Y = \frac{V_{CO_2}}{SV_i - SVP} \quad \left[ \frac{dm^3PTN}{gSV} \right] \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{SV_i - SVP}{m_{O_2}} \quad \left[ \frac{kgSV}{kgO_2} \right]$$

- velocidade reaccional,

$$r_{obs} = \frac{y_{CO_2} \cdot v_o}{0,0224} \quad \left[ \frac{mole}{s} \right] \quad \text{ou} \quad r_{CO_2} = \frac{44 \times 10^3}{svp \times 22,4} \frac{dV_{CO_2}}{dt} \quad \left[ \frac{mgCO_2}{gSV \cdot h} \right]$$

com  $svp$  sendo os sólidos voláteis presentes no instante  $t=n$

$$svp = SV_i - \sum_{j=0}^j a_j - \frac{1}{Y} \sum_{n=1}^n \frac{(y_{CO_2n-1}v_{n-1} + y_{CO_2n}v_n)}{2} (t_n - t_{n-1}) \quad [gSV]$$

e as derivadas foram determinadas numericamente pela fórmula de três pontos não equidistantes.



- grau de conversão de sólidos voláteis,

$$(X_{SV})_n = \frac{SV_i - \sum_{j=0}^j a_j - SV_{P_n}}{SV_i - \sum_{j=0}^j a_j}$$

- grau de conversão de um componente qualquer (genericamente designado por,  $W$ ),

$$(X_W)_n = \frac{m_{S,i} \cdot f_{W,i} - \sum_{j=0}^j m_{a,j} \cdot f_{W,j} - m_{S,n} \cdot f_{W,n}}{m_{S,i} \cdot f_{W,i} - \sum_{j=0}^j m_{a,j} \cdot f_{W,j}}$$

- conversão total de vários componentes = conversão total ponderada

$$\sum [f'_W \times X_w]$$

- variação da massa ( $m$ ) de um qualquer componente ( $W$ ), exclusivamente por reacção,

$$(\Delta m_W)_n = m_{S,i} \cdot f_{W,i} - \sum_{j=0}^j m_{a,j} \cdot f_{W,j} - m_{S,n} \cdot f_{W,n}$$

- fracção de um qualquer componente ( $W$ ) em base de cinza constante (bcc),

$$(f'_W)_n = (f_W)_n \frac{(1 - f_{SVi})}{(1 - f_{SVn})}$$

- teor de um qualquer componente ( $W$ ) numa mistura =  $100 \times f_W$ , (% bs) ou  $100 \times f'_W$ , (% bcc);

Atendendo a que:

- $n$  - índice relativo ao instante  $t$
- $i$  - índice relativo ao estado inicial do sistema
- $j$  - índice relativo ao momento de amostragem da fase sólida
- $f_w$  - fracção em base seca (bs) de um qualquer componente  $W$
- $f'_w$  - fracção em base de cinza constante (bcc) de um qualquer componente  $W$
- $m_s$  - massa de sólidos secos do sistema
- $m_{a,j}$  - massa de sólidos secos retirados do sistema no momento  $j$
- $a_j$  - massa de sólidos voláteis retirados do sistema no momento  $j$

Relembra-se ainda que  $SV$  representa a massa de sólidos voláteis

Os parâmetros acima referidos são calculados a partir dos resultados da análise da fase gasosa ou da fase sólida, ou simultaneamente dos dois tipos de resultados (como é o caso da estequiometria) e todos têm como finalidade descrever de um modo quantitativo a reacção de degradação da matéria orgânica ao longo do tempo durante o processo de compostagem. Através da determinação de uma outra categoria de parâmetros resultantes da análise da fase sólida, procura-se compreender, de uma forma mais qualitativa do que quantitativa, o modo como decorre o processo.

Dentro desta segunda categoria foram abordados os seguintes parâmetros:

- análise do carbono húmico no extracto alcalino;
- determinação do pH, da condutividade e do potencial redox no extracto aquoso;
- análise do carbono orgânico solúvel em etanol 80%, que estima globalmente a abundância em aminoácidos, ácidos orgânicos e açúcares simples (mono, di e oligosacarídeos).

A amostragem à fase sólida revelou que o arejamento alternado ascendente/descendente conduziu a uma distribuição vertical da humidade relativamente uniforme, em toda a massa em compostagem. Este modo de arejamento tem sido utilizado por alguns autores, nomeadamente Bari (2000), que verificou a redução de gradientes verticais de temperatura e degradação de sólidos voláteis, bem como a obtenção de um produto final mais homogéneo.

## 9.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Da Figura 9.1 até à Figura 9.8 estão representados graficamente os resultados mais relevantes dos ensaios preliminares, que podem ser complementados através da análise das Tabelas - O.1, O.2 e O.3 e das Figuras O.1 a O.4 do ANEXO O.

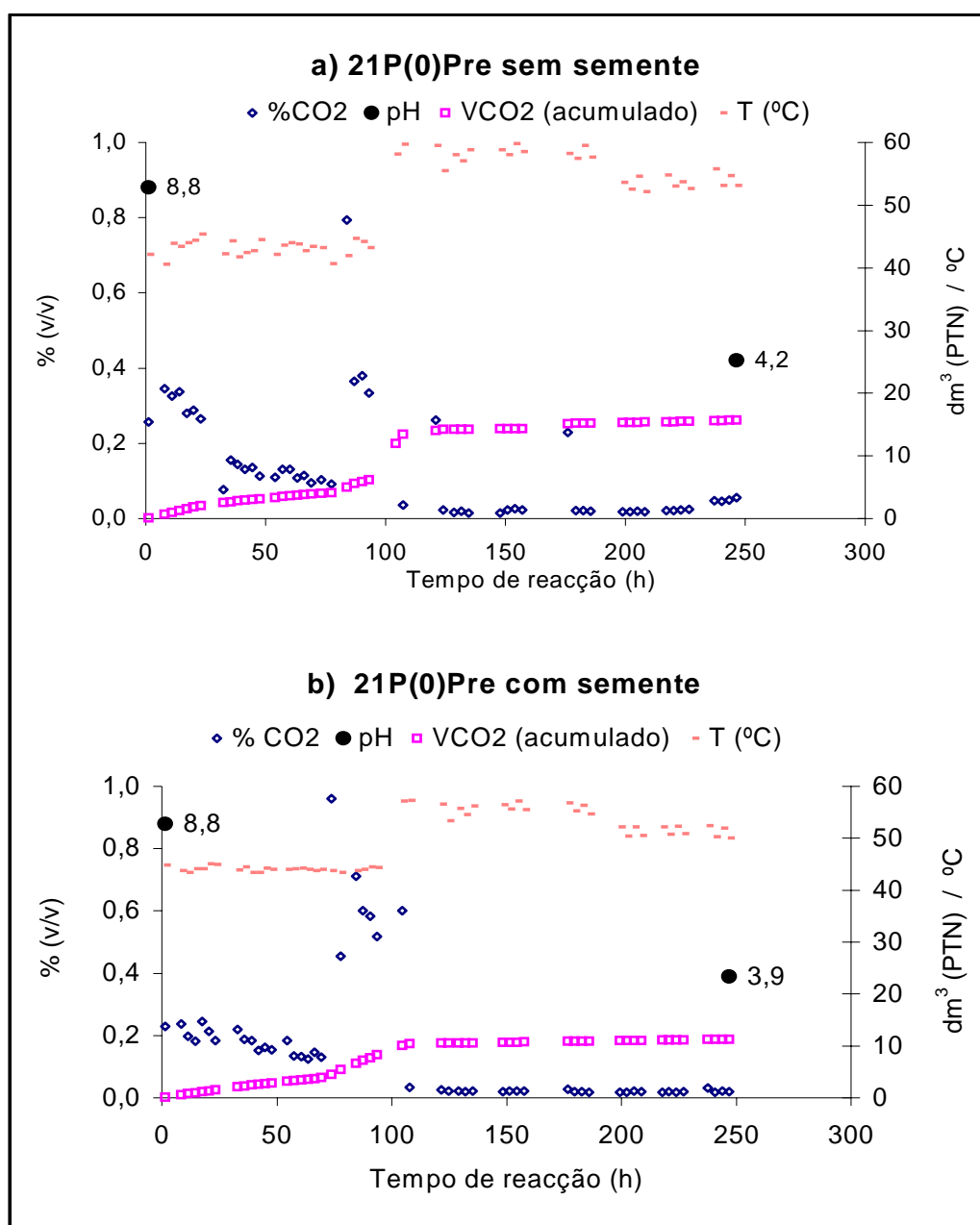


Figura 9.1 - Resultados da compostagem de pasta: teor de CO<sub>2</sub> na exaustão para um caudal de arejamento de 0,5 dm<sup>3</sup>(PTN)min<sup>-1</sup> - %CO<sub>2</sub>, volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado - VCO<sub>2</sub> (acumulado) e temperatura de operação - T (°C).

Procurando conhecer as características de fermentabilidade de um substrato puramente celulósico, foi realizado o ensaio 21P(0)Pre. A Figura 9.1 permite verificar que a pasta celulósica ao fim de dez dias de fermentação não conseguiu ultrapassar a fase acidogénica, apesar da adição de nutrientes, independentemente da adição de semente ou não, e, da temperatura de operação ser baixa (40°C) ou mais elevada (55°C).

O ensaio 21C(0)Pre, Figura 9.2, teve como intenção determinar até que ponto um material aparentemente recalcitrante como é a casca do arroz (e cuja função pretendia ser exclusivamente de agente de porosidade) pode ser degradado. Uma análise de amido à casca (fracção >1,4 e <2,8) revela um teor de 21%. É interessante observar que ao fim de dez dias de operação a casca apresentou um grau de conversão de sólidos voláteis de 22%, com tendência a estabilizar, indicando que a degradação da farinha (amido) aderente às cascas será a responsável pelo grau de conversão observado, sendo desprezável a contribuição da casca no dióxido de carbono libertado, como já foi referido por Bach (1984).

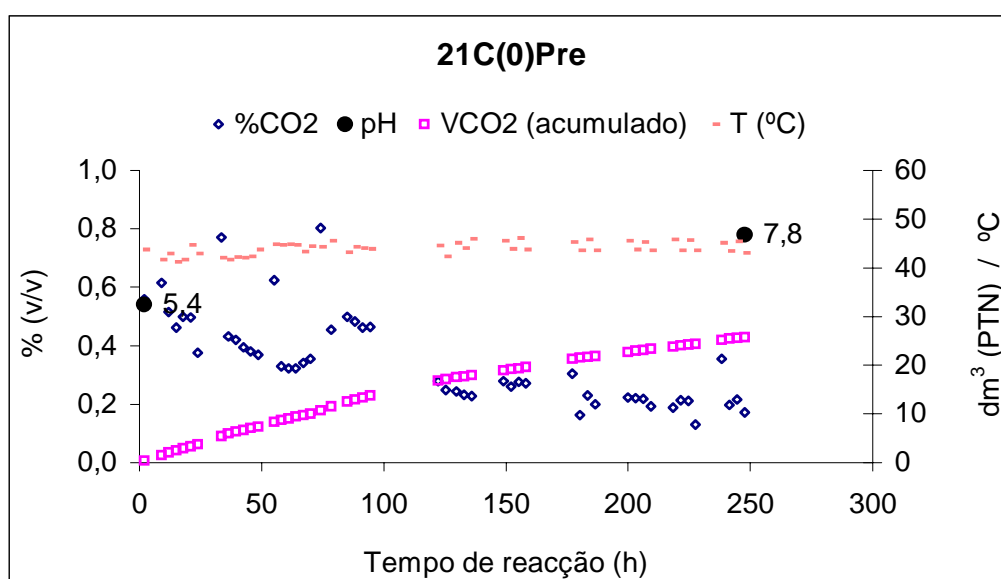


Figura 9.2 – Resultados da compostagem de casca de arroz (fracção granulométrica de 2,8 a 1,4 mm): : teor de  $\text{CO}_2$  na exaustão para um caudal de arejamento de  $0,5 \text{ dm}^3(\text{PTN})\text{min}^{-1}$  - % $\text{CO}_2$ , volume de  $\text{CO}_2$  libertado acumulado - VCO2 (acumulado) e temperatura de operação - T (°C).

A Figura 9.3 pretende evidenciar os efeitos do revolvimento e da temperatura de operação na degradação da mistura sem nenhum aditivo. Verifica-se que o revolvimento

origina quase sempre um segundo pico, quando não há revolvimento ele é muitas vezes pouco perceptível ou ausente.

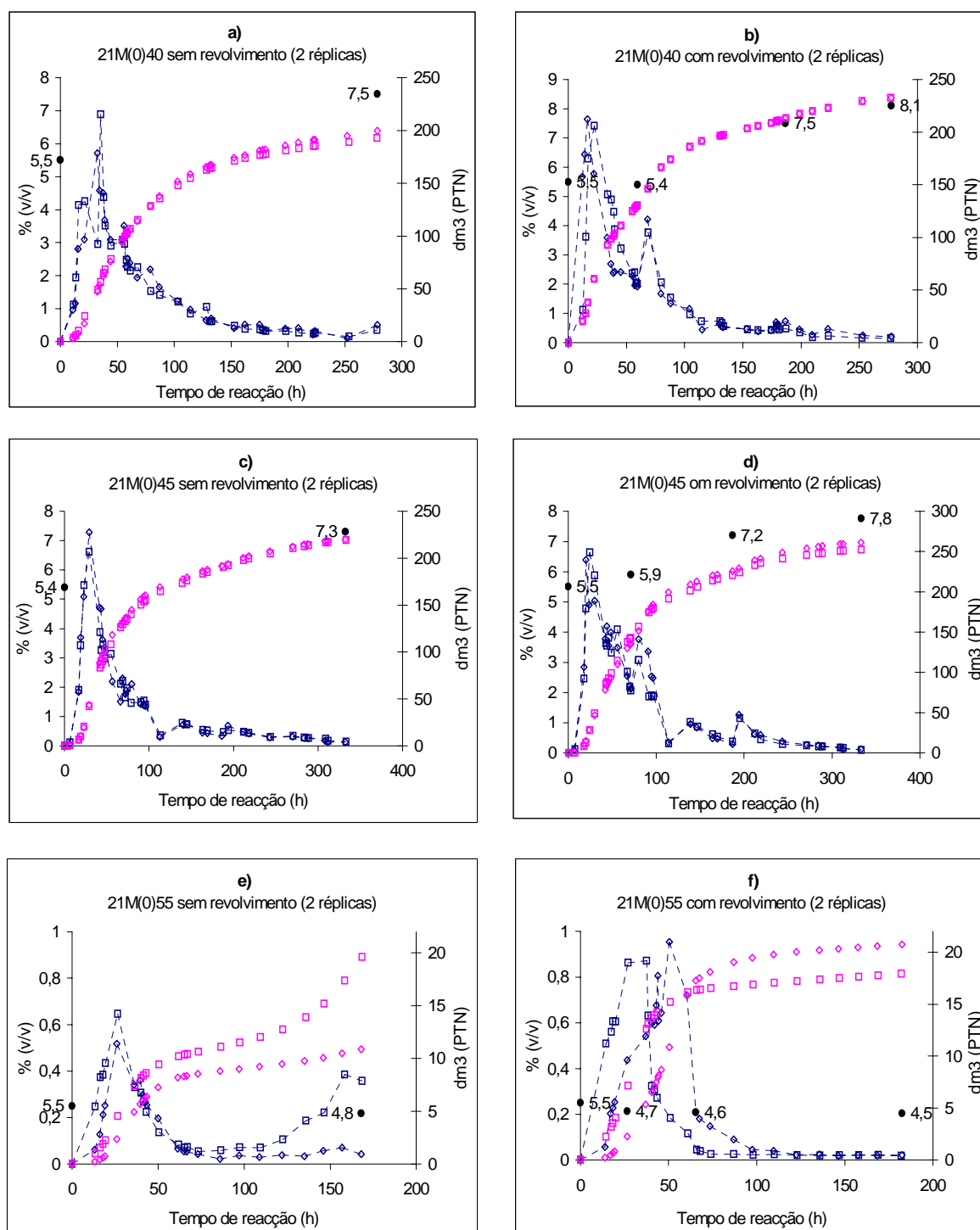


Figura 9.3 – Resultados da compostagem de mistura: teor de CO<sub>2</sub> na exaustão para um caudal de arejamento de 1 dm<sup>3</sup>(PTN)min<sup>-1</sup> - v/v (%) (azul), volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado - dm<sup>3</sup>(PTN) (rosa) e valores de pH (•).

Relativamente ao efeito da temperatura, não se nota grandes diferenças na degradação do substrato entre os 40°C e os 45°C de operação. No entanto, comparando com o comportamento a 55°C, as diferenças são notórias. O revolvimento praticamente não produz efeitos, a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido é muito pequena e o pH baixa, não transitando para valores neutros durante o período de degradação.

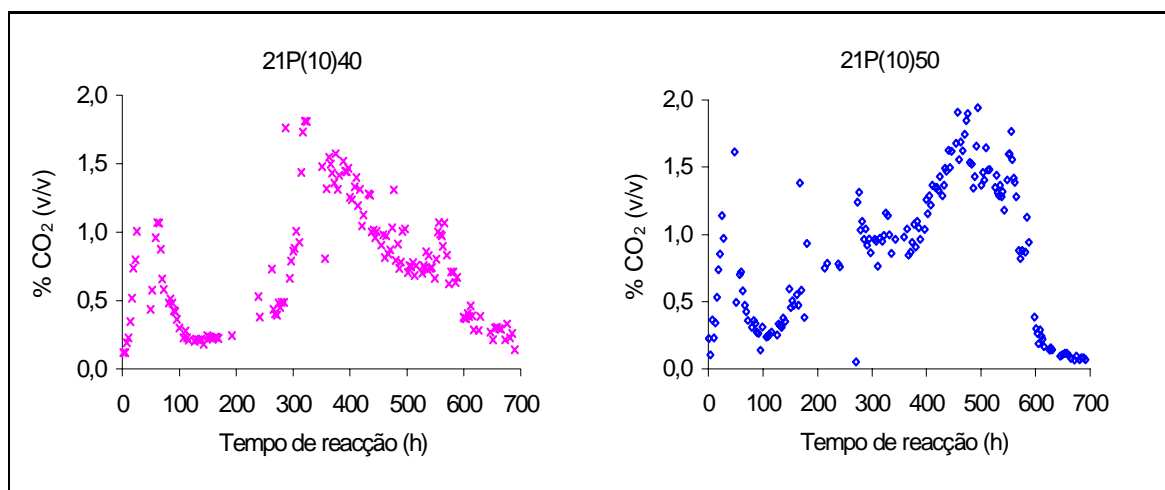


Figura 9.4 – Teor de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão na compostagem de pasta, para um caudal de arejamento de 1 dm<sup>3</sup>(PTN)min<sup>-1</sup>. Resultados da operação a 40° e a 50°C, com adição de 10% (m/m) de CaCO<sub>3</sub> à pasta.

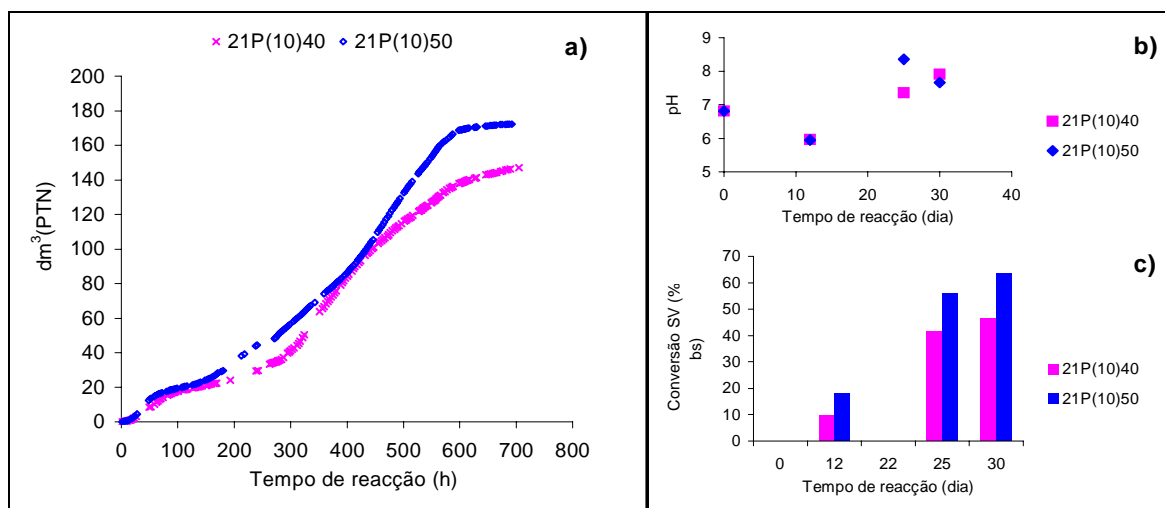


Figura 9.5 – Resultados da operação a 40° e a 50°C, com adição de 10% (m/m) de CaCO<sub>3</sub> à pasta. a) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado - dm<sup>3</sup>(PTN); b) valores de pH; c) grau de conversão de sólidos voláteis.

Tanto os resultados representados na Figura 9.1, relativamente à degradação da pasta, como os da Figura 9.3 relativamente à degradação da mistura a 55°C, indicam um possível efeito de auto-inativação por parte do pH (Nakasaki, 1993). Esta observação sugere a necessidade de tamponização do meio reaccional para ser possível estudar parâmetros operacionais que não o pH.

Uma possível explicação para este fenómeno de auto-inativação pelo pH em determinadas condições operacionais, poderá ser o baixo teor em proteína em ambos os substratos (ausente no caso da pasta), isto porque durante a compostagem a degradação dos compostos orgânicos azotados (proteína) liberta  $\text{NH}_3$  que tem um papel importante na neutralização dos ácidos formados na fase inicial da hidrólise (Nakasaki, 1990 e 1992).

Na Figura 9.4 mostra-se a evolução no tempo do  $\text{CO}_2$  produzido pela pasta em condições de degradação a 40°C e 50°C na presença de  $\text{CaCO}_3$ , observando-se teores bastante mais elevados do que na Figura 9.1. Esta constatação é mais evidente na Figura 9.5a) através dos volumes acumulados de  $\text{CO}_2$ , verificando-se que a adição de  $\text{CaCO}_3$  favoreceu a degradação da pasta celulósica a ambas as temperaturas, fenómeno já encontrado por Waksman (1939). Os graus de conversão de sólidos voláteis foram elevados (Figura 9.5 c) e o pH teve uma leve descida meramente transitória (Figura 9.5 b).

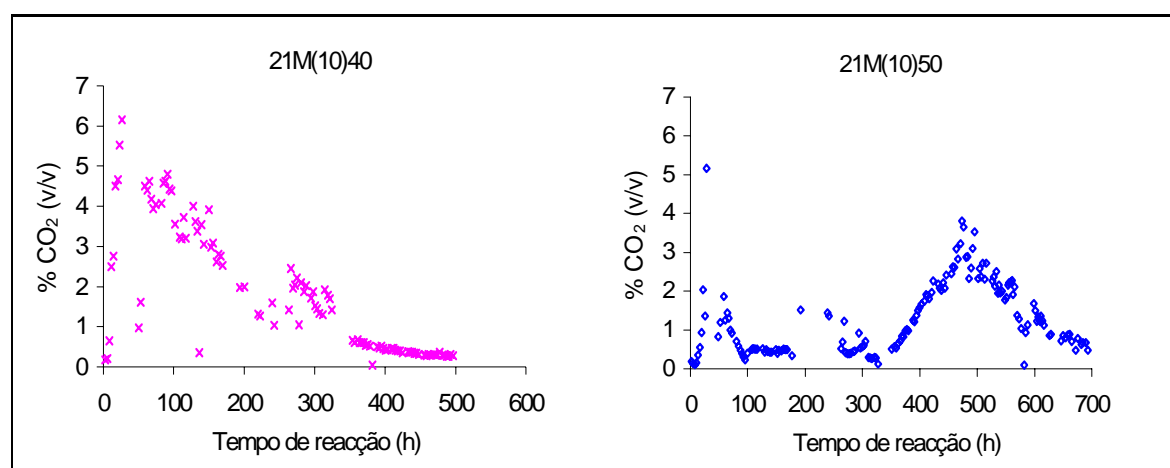


Figura 9.6 – Teor de  $\text{CO}_2$  nos gases de exaustão na compostagem de mistura, para um caudal de arejamento de  $1 \text{ dm}^3(\text{PTN})\text{min}^{-1}$ . Resultados da operação a 40° e a 50 °C, com adição de 10% (m/m) de  $\text{CaCO}_3$  à mistura. No ensaio 21M(10)50 ao 330º dia foi incrementada a adição de  $\text{CaCO}_3$  à mistura para 25% (m/m).

Quanto ao efeito da adição de  $\text{CaCO}_3$  na mistura, ele também se mostrou benéfico às temperaturas de 40°C e 50°C, aumentando a quantidade de  $\text{CO}_2$  produzido, aumentando o grau de conversão de sólidos voláteis e tornando a descida de pH transitória. Contudo durante o ensaio verificou-se que à temperatura de 50°C o pH era fracamente ácido (Figura 9.7 b) e o pico inicial de produção de  $\text{CO}_2$  bastante menor do que a 40°C (Figura 9.6), o que levou a uma adição suplementar de  $\text{CaCO}_3$  no momento assinalado na Figura 9.7 a), elevando de 10% para 25% . Esta adição deu bons resultados e a curva de volume de  $\text{CO}_2$  acumulado Figura 9.7 a) mostra uma inflexão típica de um processo com inativação.

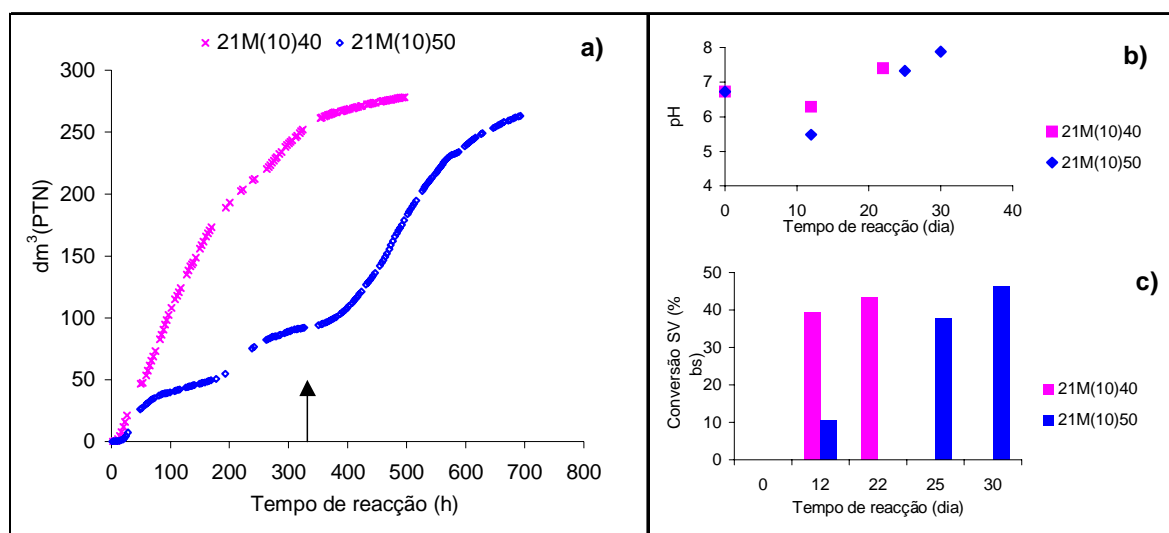


Figura 9.7 – Resultados da operação a 40° e a 50 °C, com adição de 10% (m/m) de  $\text{CaCO}_3$  à mistura. a) Volume de  $\text{CO}_2$  libertado acumulado -  $\text{dm}^3(\text{PTN})$ ; b) valores de pH; c) grau de conversão de sólidos voláteis. No ensaio 21M(10)50 ao 330º dia foi incrementada a adição de  $\text{CaCO}_3$  à mistura para 25% (m/m).

A partir destes resultados optou-se por adicionar  $\text{CaCO}_3$  numa fracção de 25% do substrato seco, em todos os ensaios experimentais, controlando assim o pH e otimizando este parâmetro experimental (Kubota, 1991)



## 9.2 - RESULTADOS FINAIS

Os ensaios finais dos ensaios de compostagem são apresentados de uma forma detalhada no ANEXO P.

### 9.2.1 – EFEITOS DA TEMPERATURA E NATUREZA DO SUBSTRATO

Nas Figuras 9.8 e 9.9 ilustra-se o efeito da temperatura na degradação da pasta e da mistura, respectivamente. Analisando as duas figuras, observa-se que os dois substratos têm comportamentos bem distintos.

#### ***Pasta***

No caso da pasta, cada temperatura operacional confere características muito próprias ao processo, como se pode avaliar pelas Figuras 9.8 e 9.10.

Valores extremos, 30° e 60°C, retardam o processo na sua fase inicial e só à temperatura de 30°C é que ocorre recuperação. Temperaturas intermédias, 40° e 50°C, aceleram a degradação na sua fase inicial que, no entanto, é retardada na fase final a 50°C. Globalmente verifica-se que as temperaturas mais baixas de 30° e 40°C conduzem a uma maior conversão de sólidos voláteis (Figura 9.8-c)) e, conseqüentemente, maior libertação de CO<sub>2</sub> (Figura 9.8-b)), ocorrendo um efeito de inibição do processo com o aumento da temperatura.

Na Figura 9.10 observa-se que durante a degradação da pasta o pico de velocidade reaccional pode ocorrer em qualquer fase da degradação, consoante a temperatura, podendo até apresentar-se mais que um pico.

Sendo a pasta constituída quase só por um tipo de composto (celulose) poderia esperar-se a ocorrência de um só pico reaccional, no entanto, isso não acontece e à temperatura de 30°C é claro o aparecimento de três picos (Figura P.1 do ANEXO P). Tal poderá ser explicado por uma possível sucessão de populações microbiológicas (Silveira, 1997), embora o 2º e 3º pico possa ser simplesmente uma consequência da amostragem e revolvimento do material (assinalado por setas na Figura 9.10).

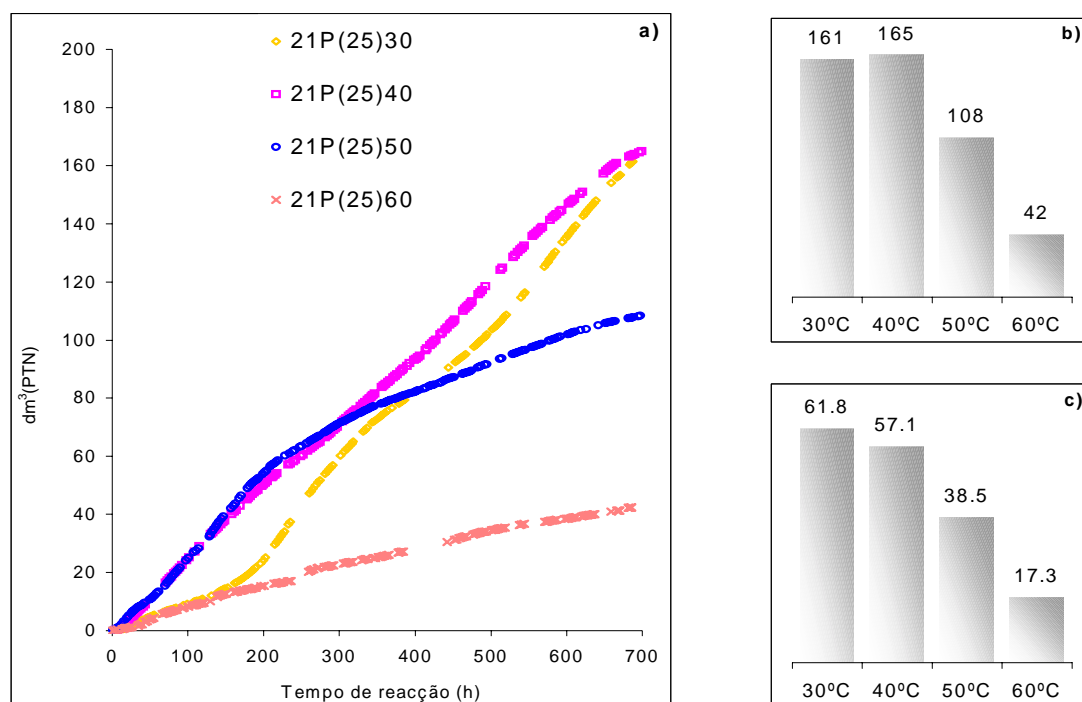


Figura 9.8 – Ensaio de compostagem de pasta a diferentes temperaturas: a), evolução do volume  $\text{CO}_2$  acumulado; b), volume final de  $\text{CO}_2$  produzido; c), grau de conversão final de sólidos (a 690 h)

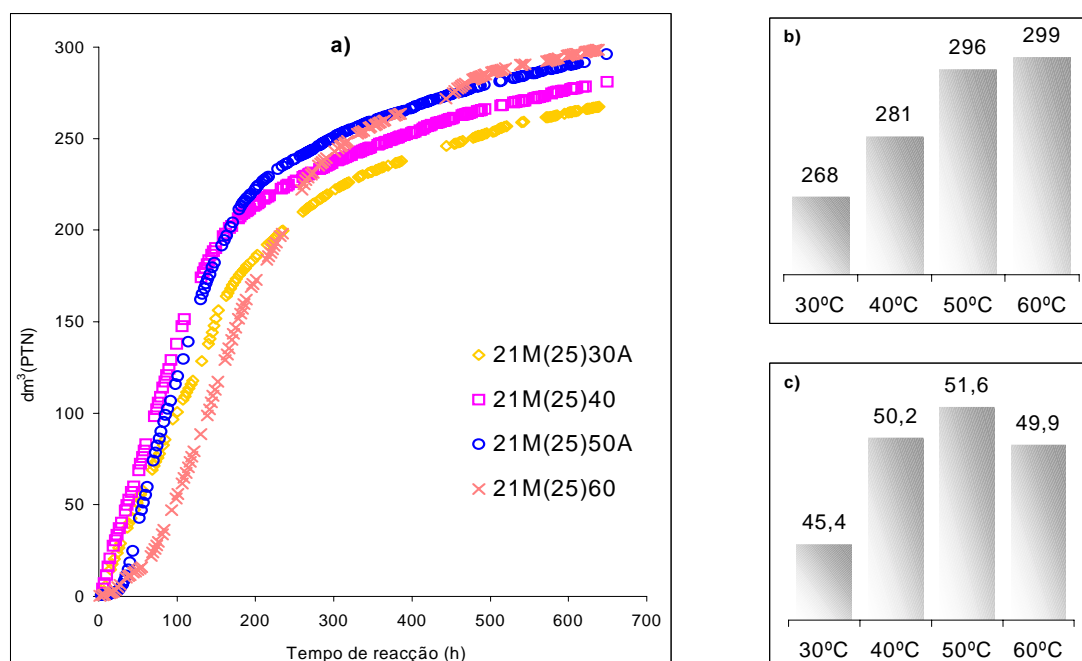


Figura 9.9 – Ensaio de compostagem de mistura a diferentes temperaturas: a), evolução do volume  $\text{CO}_2$  acumulado; b), volume final de  $\text{CO}_2$  produzido; c), grau de conversão final de sólidos (a 640 h)

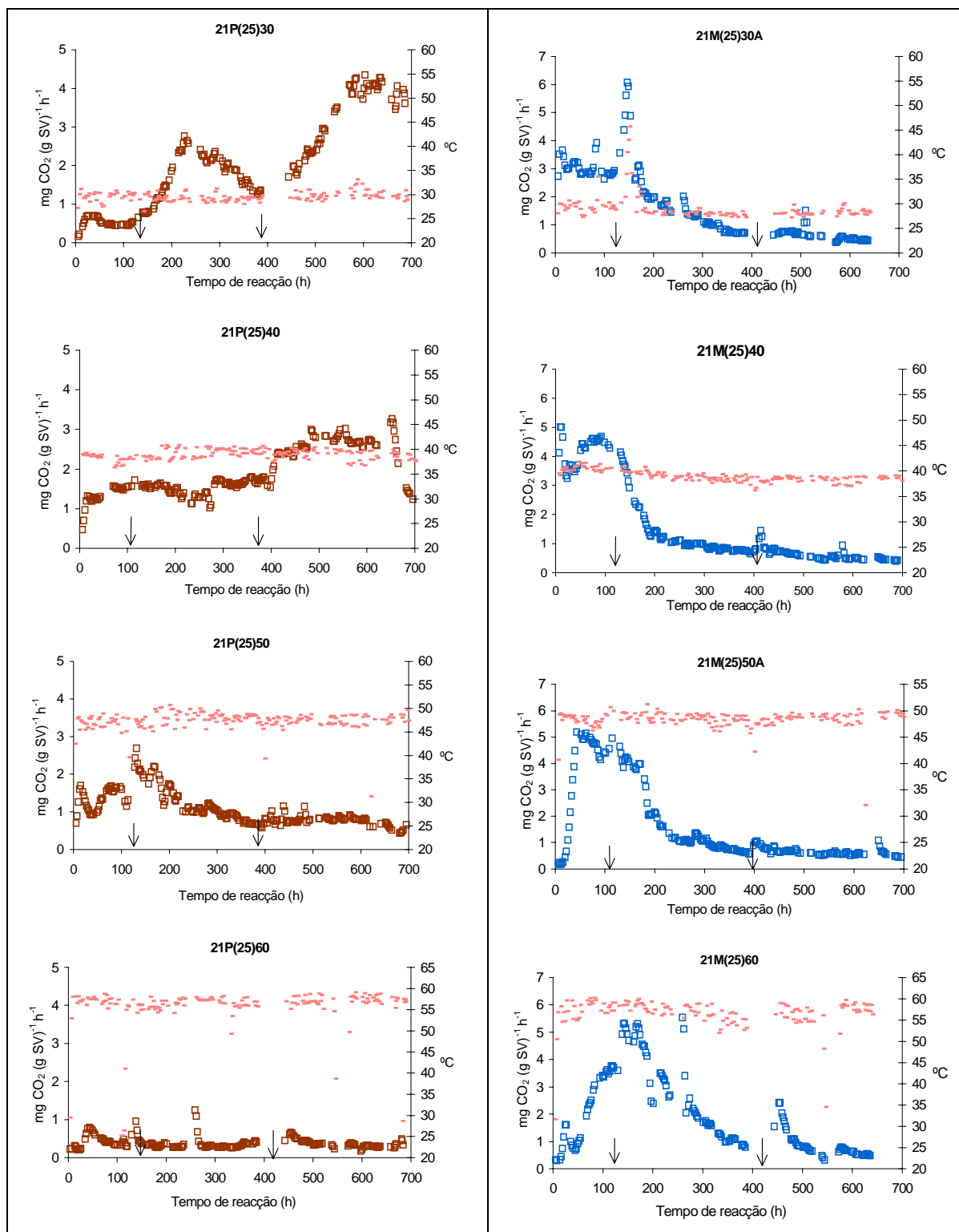


Figura 9.10 – Efeito da temperatura na variação da velocidade reaccional ao longo da degradação da pasta e da mistura

A amostragem e revolvimento da pasta introduziram sempre um efeito benéfico em todas as temperaturas, no entanto ele foi cada vez menor quanto mais elevada a temperatura.

Apesar da heterogeneidade no comportamento da pasta com a temperatura, o coeficiente de respiração mantém-se sensivelmente o mesmo, como se pode ver pela Figura 9.11.

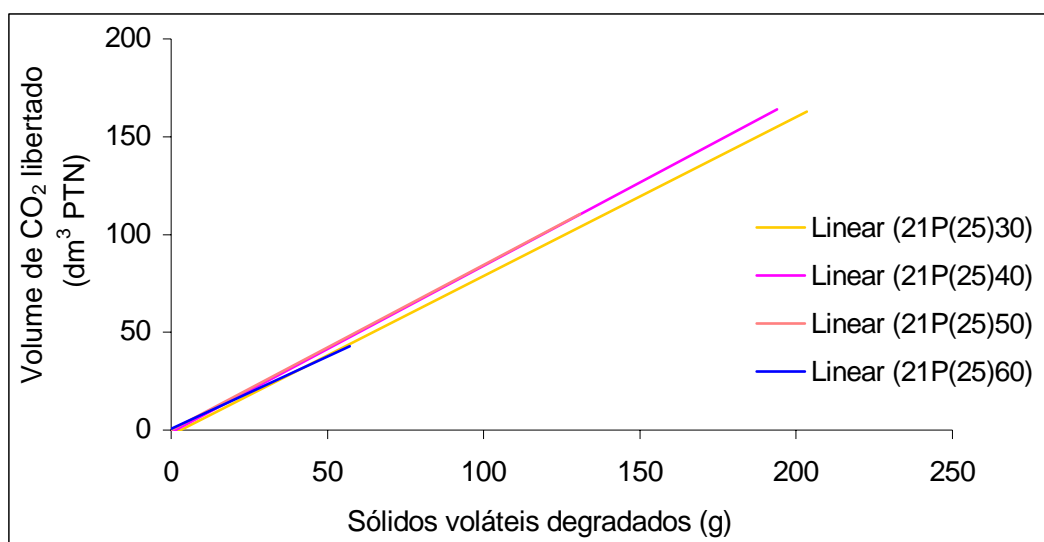


Figura 9.11 – Relações estequiométricas encontradas na degradação da pasta: a 30°C  $y=0,813x-2,371$ ,  $r^2=0,9976$ ; a 40°C  $y=0,851x-1,095$ ,  $r^2=0,9997$ ; a 50°C  $y=0,843x+0,119$ ,  $r^2=0,9979$ ; a 60°C  $y=0,744x+0,601$ ,  $r^2=0,9985$

Pela análise dos resultados da fase sólida ilustrados na Figura 9.12 (ver Tabela P.1 do ANEXO P) é de notar que sendo a celulose o principal componente da pasta, é ele também o principal responsável pelo grau de conversão de sólidos voláteis. A sua degradação ocorre principalmente depois do quinto dia atingindo um grau de conversão máximo de 81% na reacção a 30°C. Também aqui é evidente o efeito inibidor da temperatura na degradação da pasta.

Os açúcares simples apresentam uma concentração inicial baixa e apesar de serem os compostos mais fáceis de degradar, nunca são completamente removidos, o que sugere que eles possam ser formados no decorrer do processo.

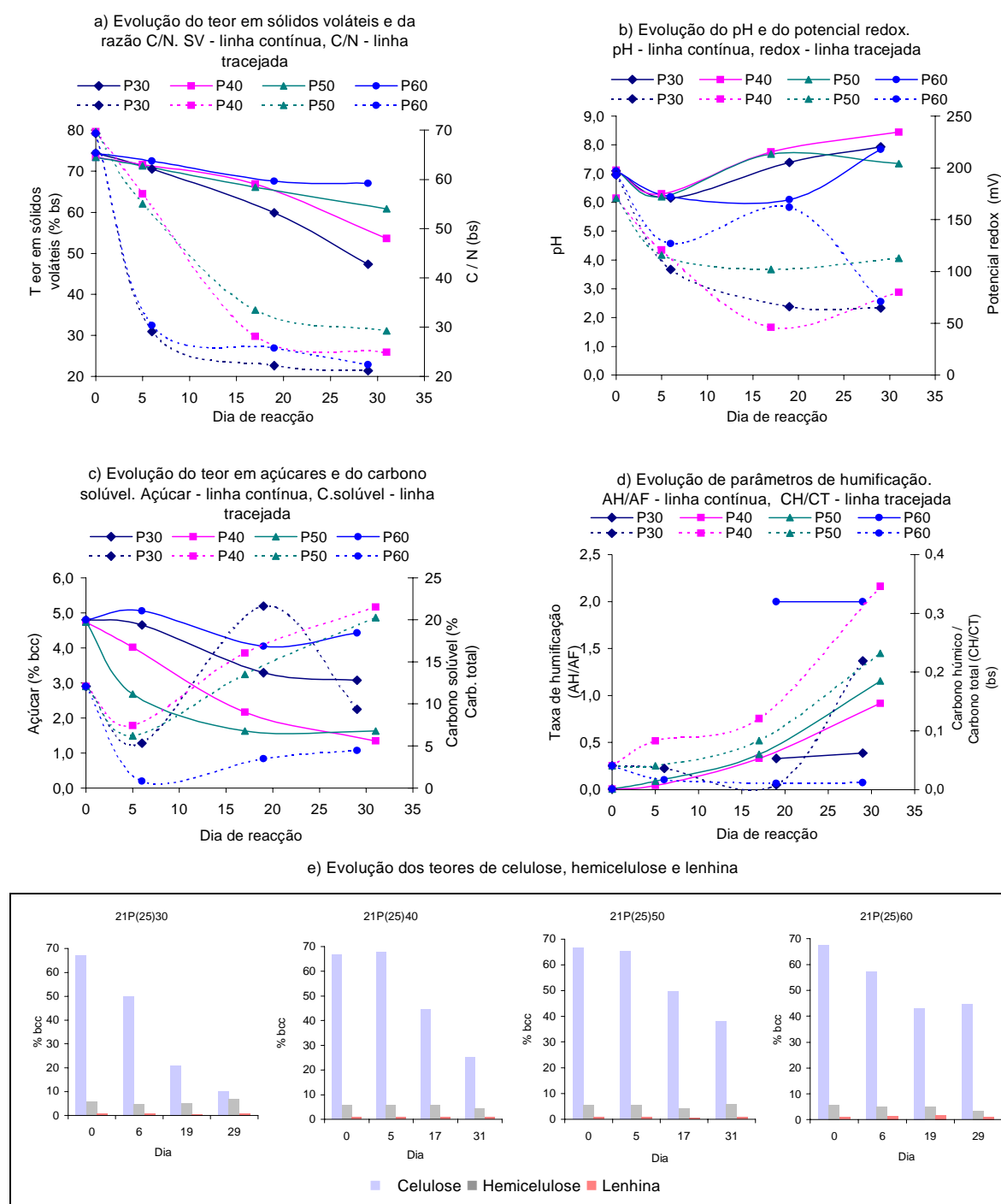


Figura 9.12 – Evolução dos parâmetros analisados no material sólido em compostagem, dos ensaios com pasta como substrato: 21P(25)30, 21P(25)40, 21P(25)50 e 21P(25)60

Todas as temperaturas causam um decréscimo no carbono solúvel nos primeiros dias de reação, mas logo este parâmetro apresenta uma subida tanto mais acentuada quanto menor a temperatura de reação, o que está de acordo com o observado na velocidade

reaccional. Contudo, à temperatura de 30°C o carbono solúvel tem um comportamento mais particular, apresentando um pico precisamente antes do segundo pico da velocidade reaccional. Este comportamento sugere que na degradação da pasta a 30°C é possível identificar várias fases (de latência, de hidrólise e acidogénese, seguidas pela degradação, propriamente dita). A fase de humificação é que não é muito evidente, pois apesar da fracção de carbono húmico aumentar, o mesmo não acontece com a taxa de humificação, ao contrário do que se verifica às outras temperaturas de reacção em que os parâmetros de humificação aumentam ao longo do tempo, como seria de esperar.

São de realçar ainda os seguintes aspectos:

- a humidade nunca foi um factor limitante do processo, pois permaneceu sempre com cerca de 60% ao longo dos ensaios;
- apesar do desequilíbrio inicial da razão C/N, no final do processo o material adquire um valor típico dum composto;
- o meio reaccional permanece tamponizado a pH entre 6 e 8, como era desejado, e o potencial redox diminui ligeiramente.

### ***Mistura***

No caso da mistura, o efeito da temperatura é pouco claro como se pode ver na Figura 9.9.

Pela análise da curva de CO<sub>2</sub> acumulado, verifica-se que o período de latência é tanto mais pronunciado quanto mais elevada a temperatura da reacção, indicando que os microorganismos naturais do substrato são mais activos a baixas temperaturas. No entanto, o mesmo diagrama indica que o aumento da temperatura favorece globalmente o processo, mas analisando com um pouco mais de detalhe a Figura 9.9-c), ( que representa a variação do grau de conversão final de sólidos voláteis), e a Figura 9.14-a) (que representa a evolução dos sólidos voláteis), observa-se um possível efeito de inactivação nas temperaturas mais elevadas 50-60°C.

O período de velocidade reaccional mais intensa ocorre sempre na fase inicial do processo até às 250 horas (Figura 9.10). O valor máximo do pico de velocidade e a sua extensão variam com a temperatura e é usual durante esse período detectar-se mais do que um pico (quase nunca bem separados), podendo o segundo ser consequência da

amostragem e revolvimento. O mesmo não se pode dizer do curto pico que aparece sempre nas primeiras 20 horas de reacção (ver Figuras P.5 a P.8 do ANEXO P).

Na Figura 9.13 está representado o coeficiente de respiração encontrado nestes ensaios. Apesar da temperatura não afectar muito o grau de conversão da mistura, o mesmo já não se pode dizer relativamente à grandeza que representa a estequiometria da reacção, que ao contrário do que se verifica para a pasta, apresenta uma certa variabilidade.

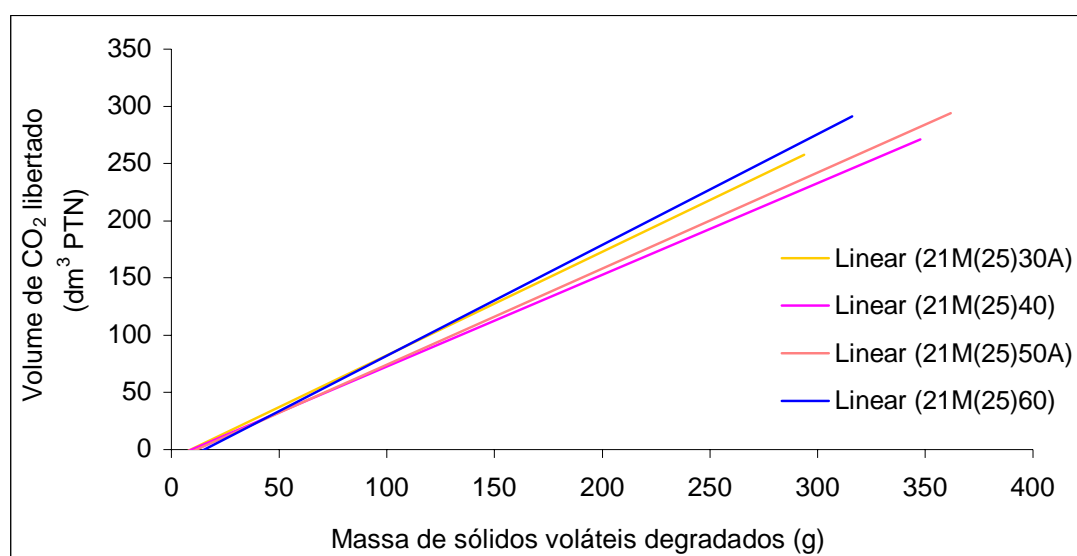
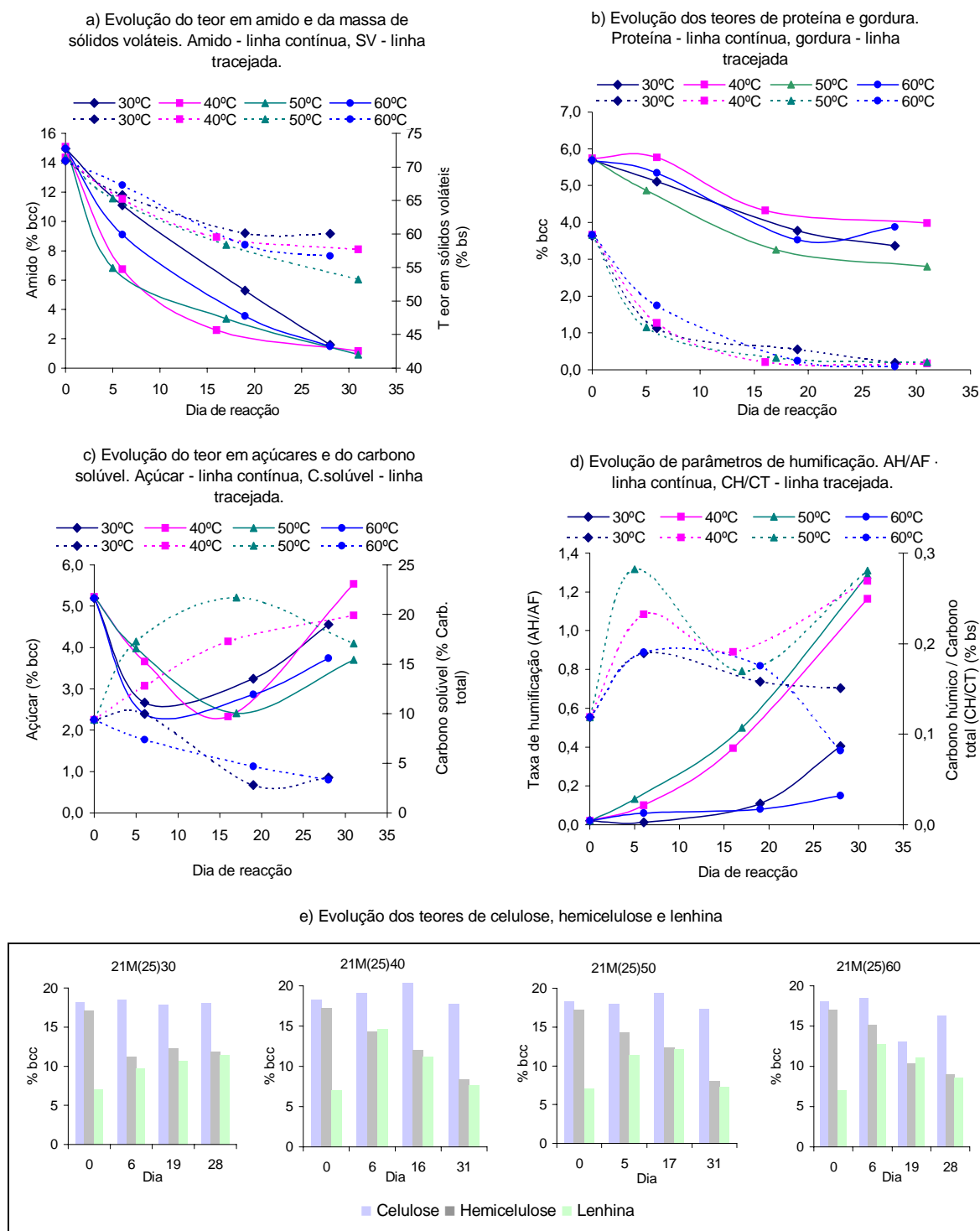


Figura 9.13 – Relações estequiométricas encontradas na degradação da mistura: a 30°C  $y=0,906x-8,342$ ,  $r^2=0,9867$ ; a 40°C  $y=0,801x-7,625$ ,  $r^2=0,9852$ ; a 50°C  $y=0,840x-9,596$ ,  $r^2=0,9853$ ; a 60°C  $y=0,966x-14,543$ ,  $r^2=0,9851$

Nos diagramas da Figura 9.14 representam-se os resultados da análise da fase sólida, cuja matéria orgânica tem como componentes maioritários celulose (18%) hemicelulose (17%) e amido (15%). Destes é precisamente o amido o componente removido em maior extensão (95% de conversão) a qualquer temperatura, a hemicelulose é convertida no máximo de 57% a 50°C e a celulose apresenta uma conversão mínima, da ordem dos 10% (ver Tabela P.2 do ANEXO P)

Independentemente da temperatura, alguns dos restantes componentes analisados apresentam o mesmo comportamento, os lípidos são degradados cerca de 100%, a proteína apresenta uma conversão que ronda só os 50%, o açúcar diminui na primeira fase do processo (15 dias) aumentando depois, possivelmente como resultado da

hidrólise da hemicelulose. O carbono solúvel não apresenta uma tendência clara com a temperatura, mas as temperaturas que favorecem a reação (40° e 50°C) também intensificam a formação de compostos solúveis, indicando um possível efeito positivo na fase de hidrólise.



(continua na página seguinte)



(continuação)

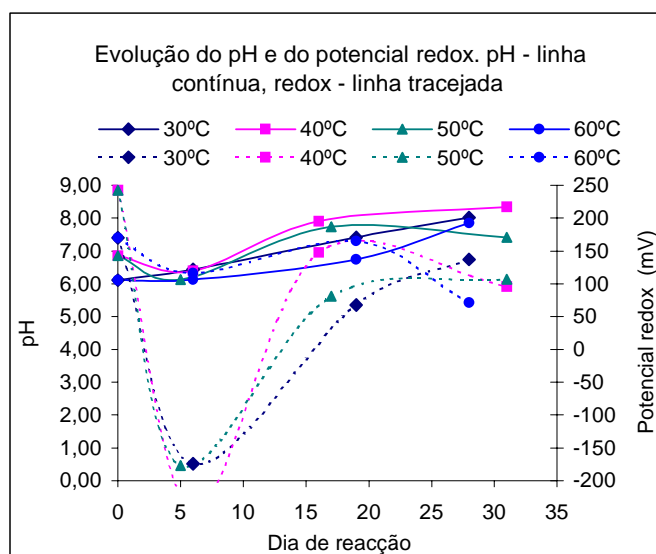


Figura 9.14 – Evolução dos parâmetros analisados no material sólido em compostagem, dos ensaios com mistura como substrato: 21M(25)30A, 21M(25)40, 21M(25)50A e 21M(25)60

Quanto aos valores da determinação da lenhina, verifica-se pela Figura 9.14-e), que eles são algo irregulares, independentemente da temperatura, apresentando aumentos ao longo da compostagem. Este comportamento sugere uma deficiente técnica analítica. De facto, a técnica empregue implica a solubilização da celulose com um ácido sulfúrico a 72%, seguida de determinação da lenhina por calcinação, o passo de solubilização com o ácido está sujeito a várias interferências que podem deixar porções de celulose por solubilizar, que posteriormente são contabilizadas como lenhina.

É de referir ainda que:

- as temperaturas de 40° e 50°C favoreceram a taxa de humificação, aumentando também a fracção de carbono húmico;
- o pH manteve-se entre 6 e 8, como era esperado;
- a humidade teve oscilações superiores ao que era desejado, variando entre 45 e 55%, pelo que nas amostragens se procedeu à reposição de água;
- o potencial redox apresentou um acentuado decréscimo por volta do quinto dia de reacção, à excepção da temperatura de 60°C, recuperando no final do processo para valores próximos dos iniciais.

NOTA: Nas Figuras 9.12 e 9.14 as linhas que unem pontos, não pretendem ter qualquer significado estatístico ou matemático.

### 9.2.2 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE O<sub>2</sub> NO AREJAMENTO (CASO DA MISTURA)

Como já foi referido, realizaram-se ensaios apenas com o substrato de mistura e à temperatura de 30°C e de 50°C variando em ambos o teor de oxigénio na corrente de arejamento. Escolheram-se estas temperaturas por uma favorecer a reacção (50°C) em detrimento da outra (30°C) e assim ser possível analisar este parâmetro em duas situações diferentes. Os ensaios tiveram uma duração mais curta (300 h) do que os anteriores (600 h).

Observando as Figuras 9.15 e 9.16 verifica-se existirem algumas diferenças nos volumes de CO<sub>2</sub> acumulado e na conversão de sólidos voláteis, relativamente ao teor de oxigénio, mas essas diferenças são pouco perceptíveis.

Se efectuarmos um simples cálculo estatístico aplicado aos valores finais de volume de CO<sub>2</sub> acumulado e conversão de sólidos voláteis, obtemos os valores presentes na Tabela 9.1, que ilustra a aplicação do critério de Chauvenet para a rejeição de pontos experimentais e o cálculo do coeficiente de variação.

Considerando que os vários valores, resumidos nas Figuras 9.15 e 9.16, para cada um dos quatro conjuntos de determinações, representam em cada caso a mesma grandeza, a aplicação do critério de Chauvenet indica que nenhum dos valores é de rejeitar. Ver na Tabela 9.1 por comparação de  $d_i/\sigma_{n-1}$  com  $(d_{\text{máx}}/\sigma_{n-1})_n$ . Por outro lado, os valores baixos de 0,02 a 0,07 para o coeficiente de variação (Tabela 9.1) também não permitem atribuir algum significado às diferenças encontradas.

Quanto ao perfil da velocidade no tempo, ele é distinto consoante os ensaios decorreram a 30 ou a 50°C, conforme se pode observar na Figura 9.17. A 30°C os picos de velocidade são ténues e prolongados enquanto a 50°C eles são pronunciados e relativamente curtos. Em todos os casos se observa a existência dum primeiro pico de arranque do sistema, às 20 horas, seguido sempre doutro, por vezes semi-sobreposto. Também em todos os casos é evidente o efeito positivo da amostragem e revolvimento. Nos ensaios a 50°C houve situações em que a humidade desceu a 40%, por isso a amostragem com revolvimento e reposição de água se mostrou tão benéfica nestas condições.

Quanto à variação do teor de oxigénio no arejamento, os perfis de velocidade da Figura 9.17 não permitem constatar qualquer tipo de efeito.

Tabela 9.1 - Aplicação do critério de Chauvenet e cálculo do coeficiente de variação

<b>V<sub>CO2</sub> (dm<sup>3</sup>), 30°C</b>			<b>X<sub>SV</sub> % , 30°C</b>			<b>V<sub>CO2</sub> (dm<sup>3</sup>), 50°C</b>			<b>X<sub>SV</sub> % , 50°C</b>		
x <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>	d <sub>i</sub> /σ <sub>n-1</sub>	x <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>	d <sub>i</sub> /σ <sub>n-1</sub>	x <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>	d <sub>i</sub> /σ <sub>n-1</sub>	x <sub>i</sub>	d <sub>i</sub>	d <sub>i</sub> /σ <sub>n-1</sub>
239	5	0,55	35,9	0,45	0,22	283	21	1,15	40,1	0,9	1,06
258	14	1,55	34,8	0,65	0,32	332	28	1,54	42,1	1,1	1,30
252	8	0,88	33,5	1,95	0,95	299	5	0,27	41,6	0,6	0,71
234	10	1,10	33,0	2,45	1,19	30	4	0,22	40,3	0,7	0,82
241	3	0,33	37,5	2,05	1,00	296	8	0,44	40,9	0,1	0,12
240	4	0,44	38,0	2,55	1,24						
n	6					5					
Média, $\bar{x}$	244		35,5			304			41		
σ <sub>n-1</sub>	9,06		2,06			18,2			0,85		
σ <sub>n-1</sub> / $\bar{x}$	0,04		0,07			0,06			0,02		

Notas à Tabela 9.1:

- Coeficiente de variação é  $\sigma_{n-1}/\bar{x}$
- Desvio:  $d_i = |\bar{x} - x_i|$
- Critério de exclusão de Chauvenet baseia-se na razão do desvio máximo aceitável para um número de pontos, n, relativamente ao desvio padrão:  $(d_{\text{máx}}/\sigma_{n-1})_{n=5} = 1,65$  e  $(d_{\text{máx}}/\sigma_{n-1})_{n=6} = 1,73$  (valores tabelados).

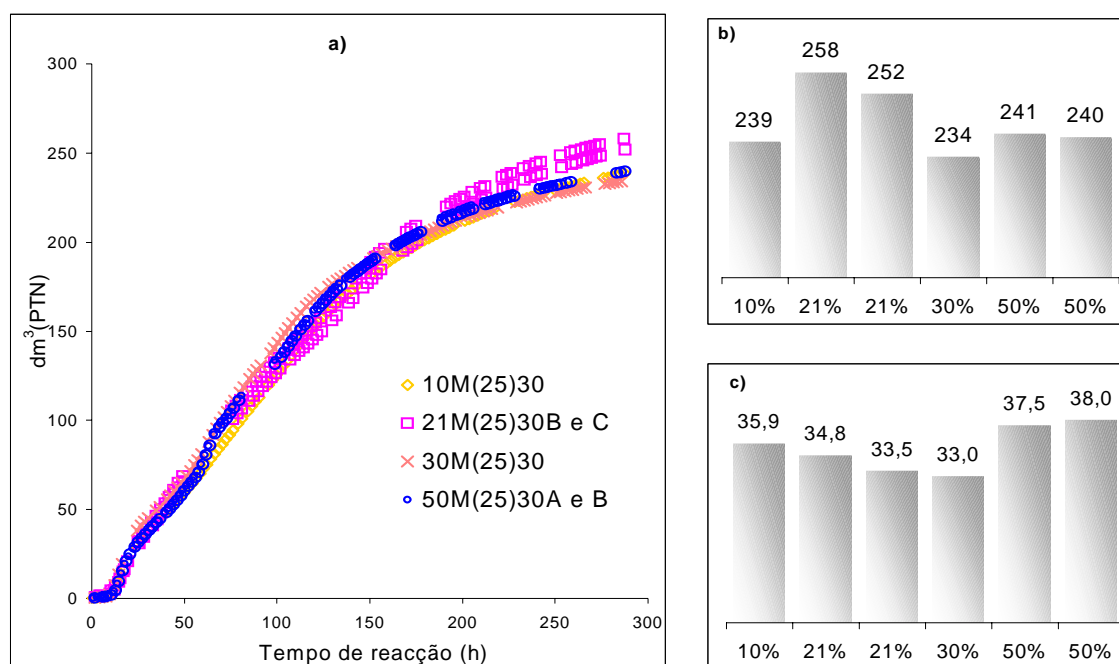


Figura 9.15 – Ensaio de compostagem de mistura a 30°C com diferentes teores do O<sub>2</sub> no arejamento: a), evolução do volume CO<sub>2</sub> acumulado; b), volume final de CO<sub>2</sub> produzido; c), grau de conversão final de sólidos

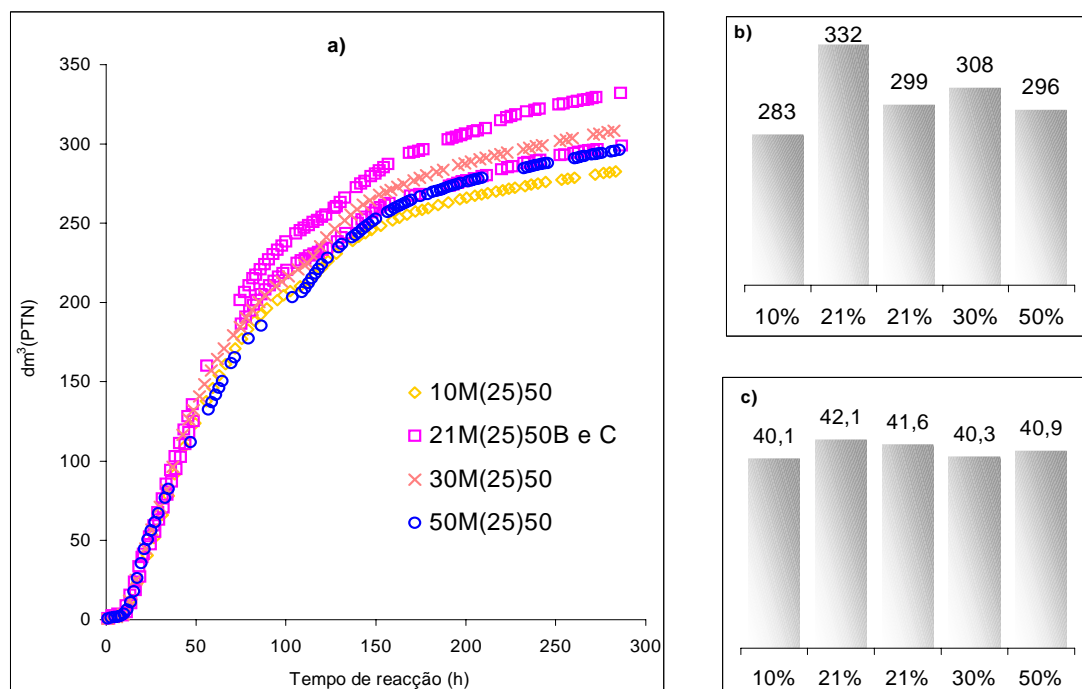


Figura 9.16 – Ensaio de compostagem de mistura a 50°C com diferentes teores do O<sub>2</sub> no arejamento: a), evolução do volume CO<sub>2</sub> acumulado; b), volume final de CO<sub>2</sub> produzido; c), grau de conversão final de sólidos

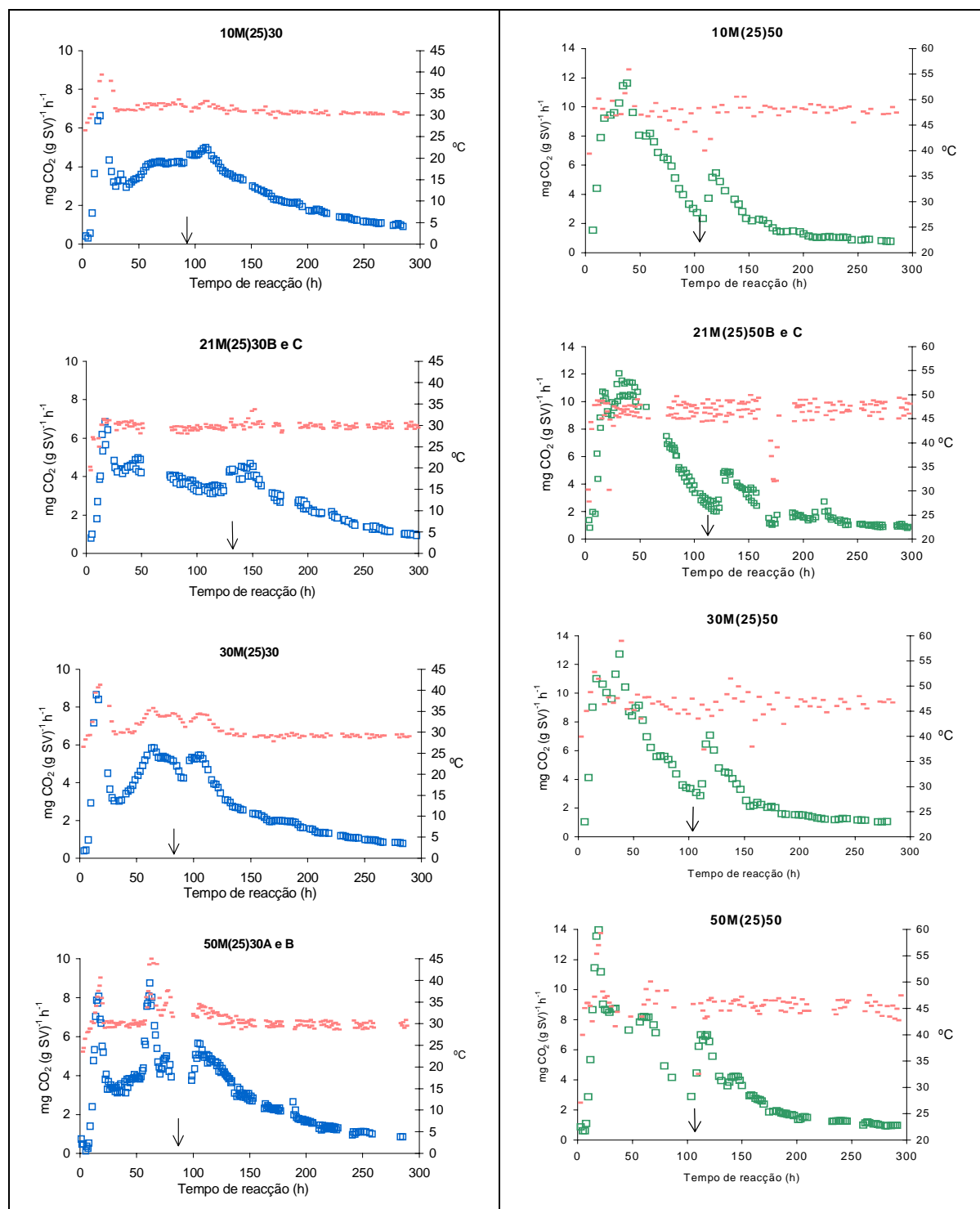


Figura 9.17 – Variação da velocidade reaccional ao longo da degradação da mistura à temperatura de 30°C (esquerda) e 50°C (direita) para diferentes teores de O<sub>2</sub> (10%, 21%, 30% e 50%)

A representação do coeficiente de respiração nas Figuras 9.18 e 9.19 mostra uma certa variabilidade, como já foi encontrada na Figura 9.13, embora não apresente nenhuma relação com o teor de oxigênio.

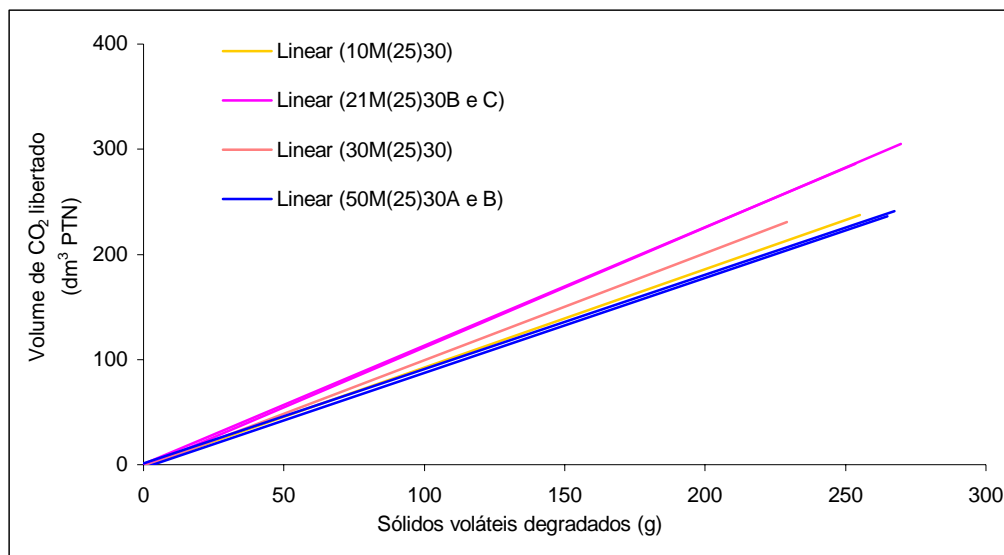


Figura 9.18 – Relações estequiométricas encontradas na degradação da mistura a 30°C.  $y=0,935x-1,282$ ,  $r^2=0,9997$  para 10%  $O_2$ ;  $y=1,140x-2,185$ ,  $r^2=0,9986$  e  $y=1,128x+0,460$ ,  $r^2=0,9997$  para 21%  $O_2$ ;  $y=1,018x-2,169$ ,  $r^2=0,9984$  para 30% de  $O_2$ ;  $y=0,903x-2,985$ ,  $r^2=0,9985$  e  $y=0,897x+1,235$ ,  $r^2=0,9998$  para 50% de  $O_2$

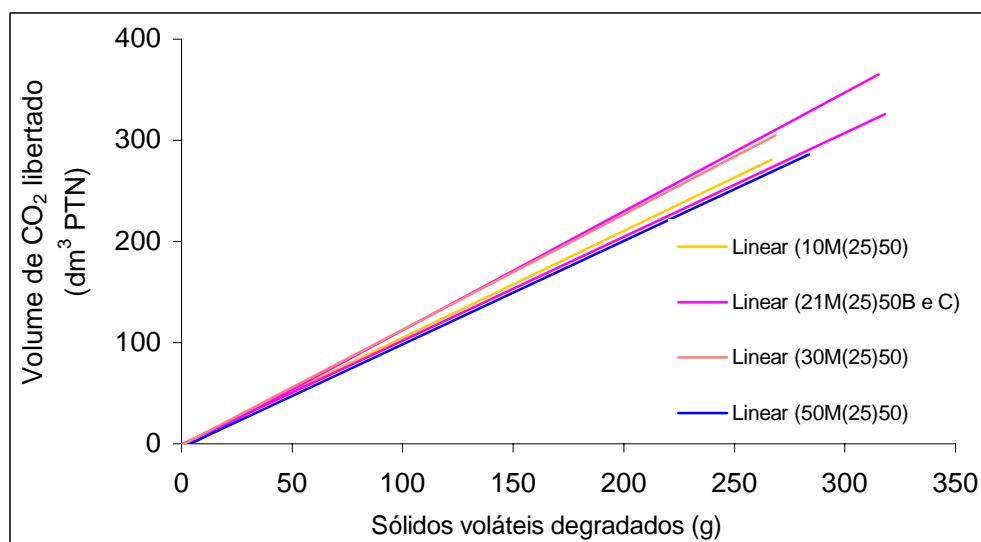


Figura 9.19 – Relações estequiométricas encontradas na degradação da mistura a 50°C:  $y=1,056x-0,458$ ,  $r^2=0,9999$  para 10%  $O_2$ ;  $y=1,174x-4,915$ ,  $r^2=0,9918$  e  $y=1,026x-0,581$ ,  $r^2=0,9984$  para 21%  $O_2$ ;  $y=1,140x-1,075$ ,  $r^2=0,9994$  para 30% de  $O_2$ ;  $y=1,021x-3,516$ ,  $r^2=0,9920$  para 50% de  $O_2$ .

A análise da fase sólida contemplou além do material inicial e final, somente uma amostra intermédia. Os resultados estão representados nas Figuras 9.20 e 9.21, não se observando grandes diferenças relativamente ao exposto sobre os resultados da Figura 9.14 de degradação da mistura a várias temperaturas. Dos componentes maioritários da mistura, mais uma vez o amido atingiu maior conversão, aproximadamente 90%, sendo ligeiramente maior na oxidação a 30°C com 30 e 50% de oxigénio no arejamento. A hemicelulose apresenta uma conversão da ordem dos 30% que a 30°C também aumenta ligeiramente com o teor de oxigénio no arejamento. Quanto à celulose sofre alguma conversão (20%) a 21 e 50% de oxigénio no arejamento.

Os índices de humificação também aumentaram na degradação da mistura a 30°C com 30 e 50% de oxigénio no arejamento.

Os lípidos são degradados cerca de 100% e a proteína mais uma vez (à semelhança da Secção 9.2.1) tem uma conversão que é só de cerca de 50%. Relativamente a este comportamento da proteína é possível acrescentar que: - parte do azoto dos compostos orgânicos azotados é libertado na forma de  $\text{NH}_3$  durante a degradação. Dependendo das circunstâncias, grande parte desse amoníaco é assimilado pelos microorganismos, e, ou incorporado na biomassa celular ou oxidado a  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_3$  por microorganismos fixadores de azoto, numa fase mais avançada da decomposição .

Neste grupo de resultados utilizou-se uma técnica analítica na determinação da lenhina diferente da utilizada nos ensaios anteriores (mencionada na Secção 9.2.2), a lenhina foi determinada por oxidação com solução em excesso de permanganato de potássio tamponizada com ácido acético (contendo  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ag}^+$  como catalisadores), deixando um resíduo que depois de purificado é constituído só por celulose e minerais. Determinada desta forma, a lenhina revela não sofrer nenhuma alteração ao longo dos ensaios e o seu teor não varia com as condições operacionais, como seria de esperar, pelo que o método é mais fiável.

No decorrer destas experiências foi possível observar visualmente que depois das 150 horas, a 30°C, ocorria o crescimento de um micélio branco com cerca de 15 mm que se desenvolvia para cima na parte superior do material ou para baixo no fundo do cesto de rede, mas a 50°C a presença de micélio era praticamente nula. Tal fenómeno já tem sido observado (Tseng, 1995).

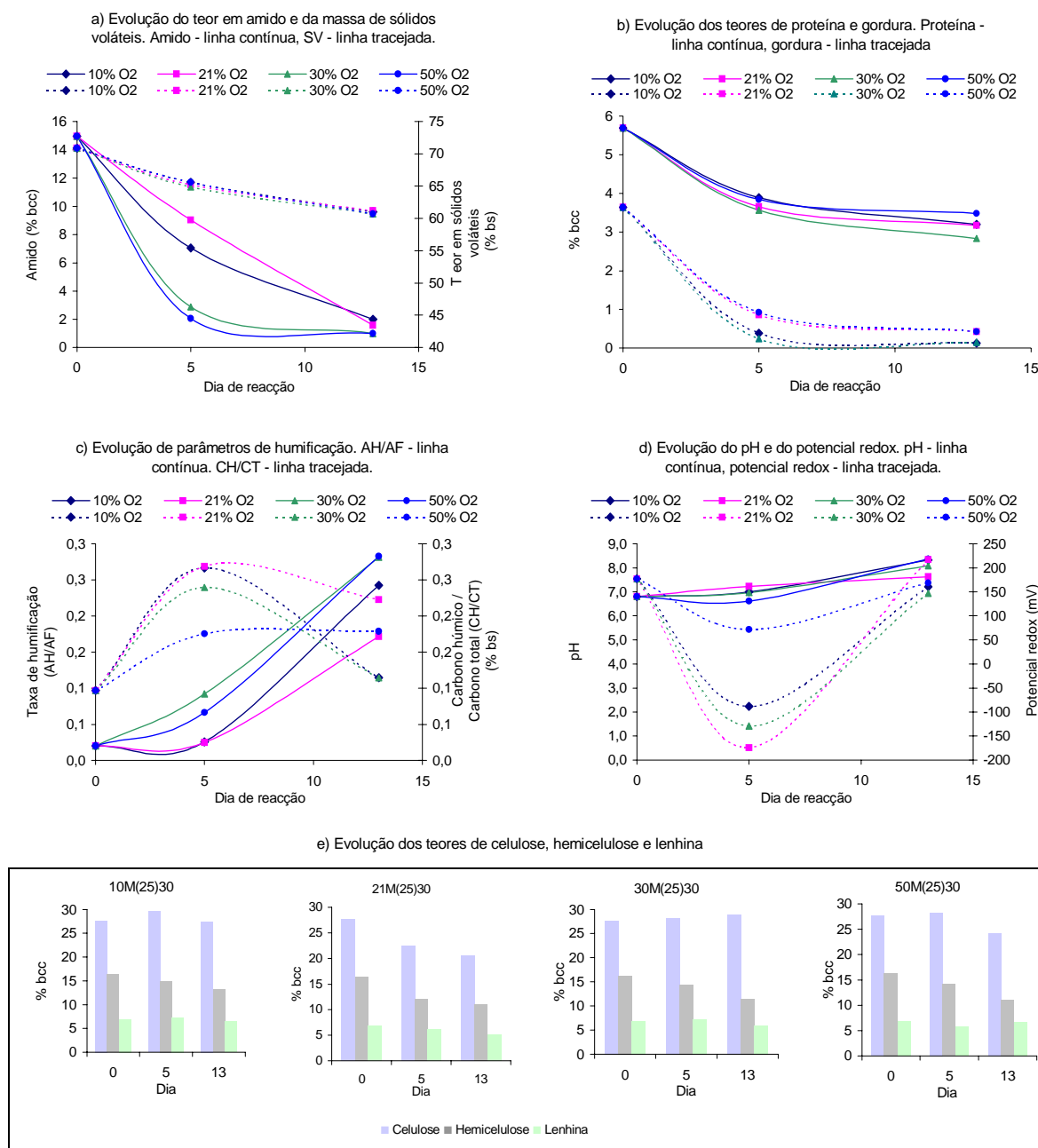


Figura 9.20 – Evolução dos parâmetros analisados no material sólido (mistura de farinha) em compostagem, dos ensaios 10M(25)30, 21M(25)30, 30M(25)30 e 50M(25)30

Neste conjunto de ensaios, que teve como objectivo estudar o efeito do oxigénio na velocidade do processo, houve parâmetros que deixaram de se analisar como foi o caso do açúcar e do carbono solúvel, pelo facto de exigirem um grande esforço técnico e gerarem resultados pouco conclusivos; no entanto, mediu-se, no extracto aquoso da



amostra sólida, o valor da condutividade (ver Tabelas P.3 e P.4 do ANEXO P), revelando sempre um ligeiro aumento durante o processo para no final retomar um valor próximo do inicial. Esse aumento, típico do início da compostagem, reflecte a formação de compostos facilmente degradáveis (Inbar, 1993).

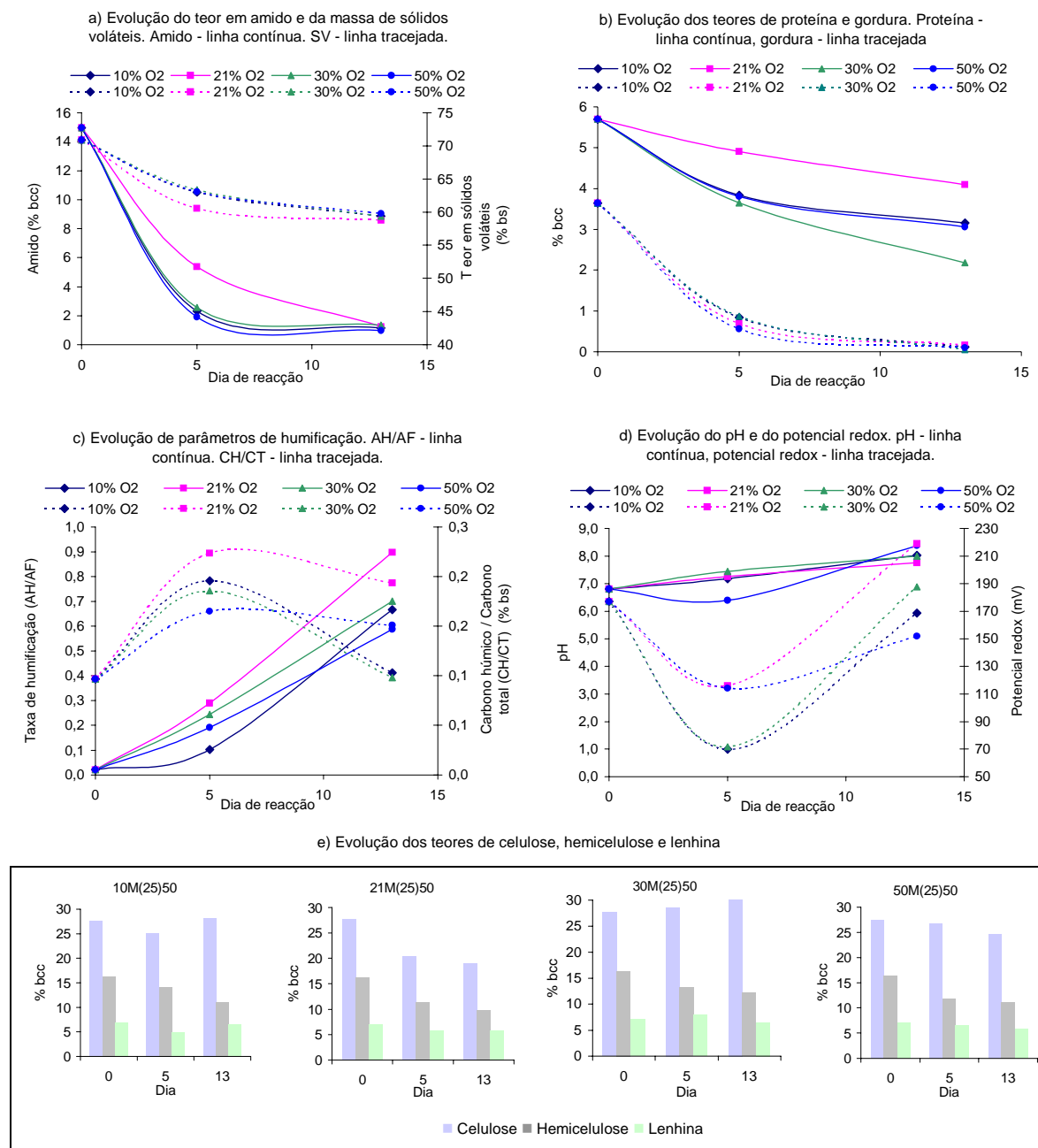


Figura 9.21 – Evolução dos parâmetros analisados no material sólido (mistura de farinha) em compostagem, dos ensaios 10M(25)50, 21M(25)50, 30M(25)50 e 50M(25)50

NOTA: Nas Figuras 9.20 e 9.21 as linhas que unem pontos, não pretendem ter qualquer significado estatístico ou matemático.

### 9.2.3 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A temperatura exerce um efeito inibidor na degradação da pasta, substrato constituído por um só composto. No entanto, na mistura, substrato constituído por vários tipos de compostos orgânicos, a temperatura tem um efeito de activação passando por um pico situado entre os 40° e 60°C e depois inibição.

Praticamente em todos os ensaios é possível detectar um primeiro pico inicial, nas primeiras 20 horas de reacção, que apesar de curto pode ser pronunciado, dependendo da temperatura operacional, e que sugere representar a actividade exercida pelos microorganismos naturais do substrato ou da semente.

Com base nos valores finais dos parâmetros de humificação pode considerar-se que os ensaios de compostagem conforme decorreram conduziram à produção de alguns compostos com grau de maturação razoável, pois segundo Jodice (1989) são propostos como limites mínimos de compostos de qualidade, 20% para a razão (Carbono húmico)/(Carbono total) e 1.5 para a razão (ácidos húmicos)/(ácidos fúlvicos). À excepção dos ensaios de pasta e mistura a 60°C, que revelou valores para esses parâmetros ou baixos ou sem coerência, todos os outros apresentam valores finais compreendidos entre 0.10 – 0.35 para (Carbono húmico)/(Carbono total) e entre 0.2 – 1.3 para (ácidos húmicos)/(ácidos fúlvicos). As condições que favoreceram a humificação foram 50°C na pasta e 50°C com ar atmosférico, na mistura.

É de referir que o perfil do parâmetro (Carbono húmico)/(Carbono total) apresenta um pico difícil de compreender, mas que poderá estar relacionado com limitações das técnicas de análise.

Verificou-se no decorrer de todos os ensaios um decréscimo, por vezes até valores negativos, do potencial redox, na primeira fase da degradação. O efeito do potencial redox não é bem conhecido, mas pensa-se que não afecta o processo, no entanto é um indicador do modo como decorre a compostagem avaliando o estado de oxidação de

material e representando o historial de disponibilidade em oxigénio na massa em compostagem. Mesmo em condições aeróbias, a massa pode apresentar-se redutora, revelando potenciais negativos (-100 mV) que ao longo do processo de degradação e maturação se tornam positivos e até elevados (450 mV) (Miller, 1991).

Assim, pode concluir-se que na fase de actividade mais intensa, o material apresenta sempre características redutoras, que mesmo a forte oxigenação (50% O<sub>2</sub>) não elimina.

Praticamente em todos os ensaios a amostragem e revolvimento do material ocasionaram um pico na velocidade reaccional, que se pode explicar pela redistribuição dos componentes da matéria orgânica e humidade do sistema ao nível estrutural das partículas (Hamelers, 1993).

Através das Figuras 9.22 a 9.24 pretende ilustrar-se a reprodutibilidade dos resultados obtidos, no que diz respeito ao coeficiente de respiração, que no fundo engloba os resultados da medição de volume de dióxido de carbono produzido e determinação de sólidos voláteis degradados.

Na Figura 9.22 utilizaram-se todos os valores da relação volume de dióxido de carbono produzido e sólidos voláteis degradados na pasta, para com eles traçar uma recta única e os seus limites de confiança a 95% (Kreyszig, 1970), que se apresentam estreitos. Na Figura 9.23 está a estequiometria encontrada em cada ensaio, e que é dada pelo coeficiente angular de cada recta da Figura 9.11 (depois de converter as unidades), e os erros a eles associados para 95% de confiança (Kreyszig, 1970), juntamente com a estequiometria resultante da recta média (da Figura 9.22) e o seu erro. A amplitude desses erros situa-se entre 5 e 16%.

Nas Figuras 9.24 a 9.26 está presente o mesmo tipo de informação descrito para as Figuras 9.22 e 9.23 relativas à pasta, mas agora correspondentes aos três grupos de ensaios realizados com a mistura. Nos diagramas da esquerda das Figuras 9.24 à 9.26 estão todos os valores do coeficiente de respiração e as rectas de regressão que melhor se ajustam a esses pontos experimentais, acompanhadas dos limites de confiança para 95%. Nos diagramas da direita está a estequiometria encontrada em cada ensaio (ver Figuras 9.13, 9.18 e 9.19) e o erro a ela associado para 95% de confiança, juntamente com a estequiometria e o seu erro resultantes das rectas médias (diagramas da

esquerda). Os limites de confiança estão relativamente afastados e mais afastados do que na pasta. A amplitude dos erros situa-se entre 5 e 45% apesar de para a recta média ser de aproximadamente 15%.

É compreensível que a variabilidade dos resultados de estequiometria para o substrato pasta seja menor do que para o substrato mistura. Pois a pasta é constituída praticamente por um só composto orgânico (celulose), enquanto que na mistura a composição já é variada e nem todos os grupos de matéria orgânica presentes na mistura têm a mesma estequiometria de oxidação e nem todos são degradados ao mesmo tempo.

Quanto à variação da estequiometria com as condições operacionais é difícil encontrar alguma relação, a não ser no caso da degradação da mistura a diferentes temperaturas (Figura 9.24) em que há indícios de ocorrer um pico na estequiometria.

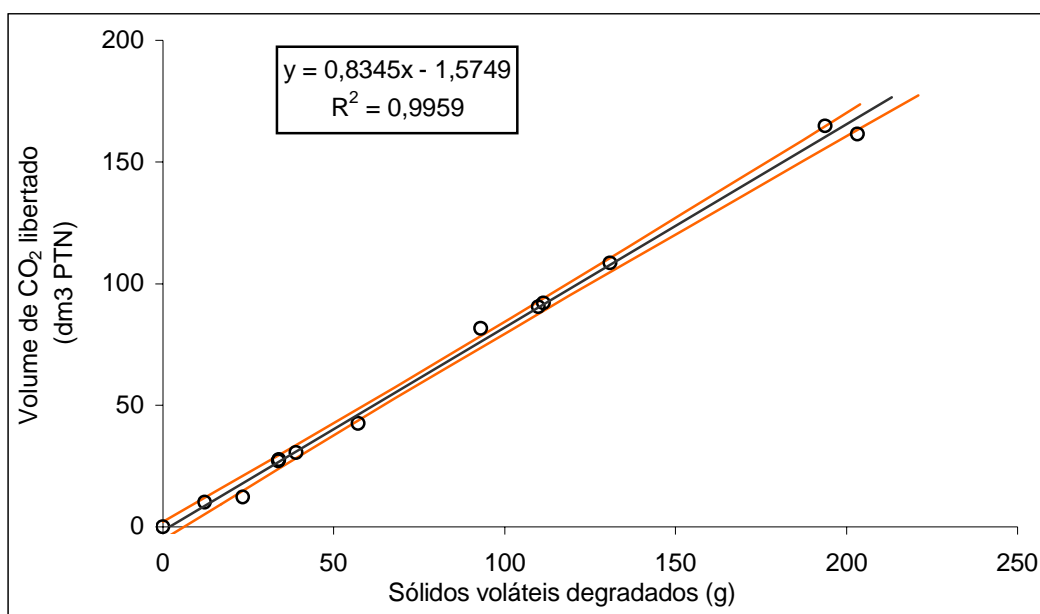


Figura 9.22 – Regressão linear e respectivos limites de confiança (a 95%) da determinação do coeficiente de respiração da degradação da pasta. Inclui todos os ensaios experimentais: 21P(25)30, 21P(25)40, 21P(25)50 e 21P(25)60.

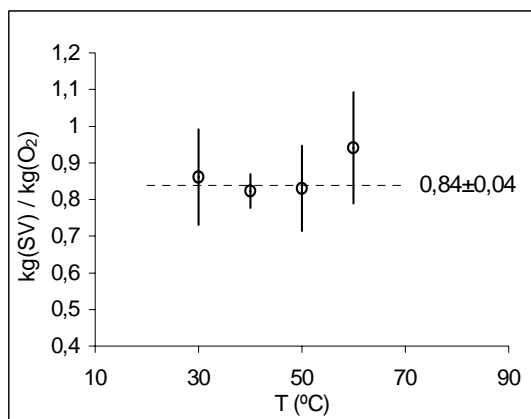


Figura 9.23 – Variação com a temperatura, da estequiometria de degradação da pasta e respectivos erros (a 95% confiança), relativamente ao valor médio dado pela Figura 9.22.

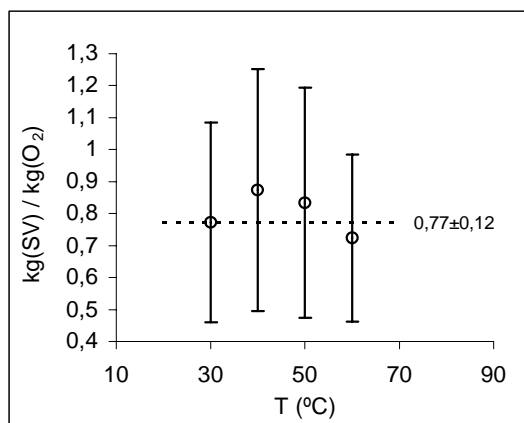
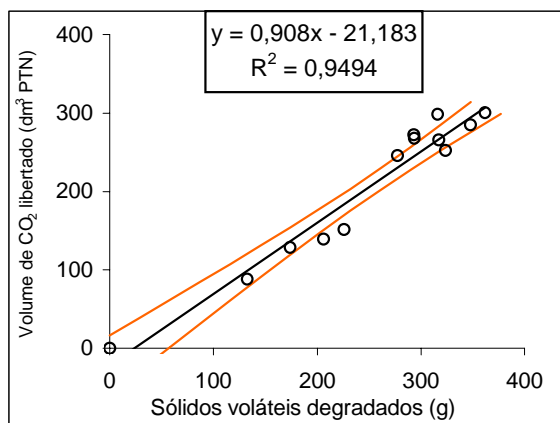


Figura 9.24 – Regressão linear e respectivos limites de confiança (a 95%) da determinação do coeficiente de respiração da degradação da mistura (à esquerda). Variação com a temperatura, da estequiometria de degradação da mistura e respectivos erros (a 95% confiança), relativamente ao valor médio da regressão (à direita). Inclui os ensaios experimentais: 21M(25)30A, 21M(25)40, 21M(25)50A e 21M(25)60.

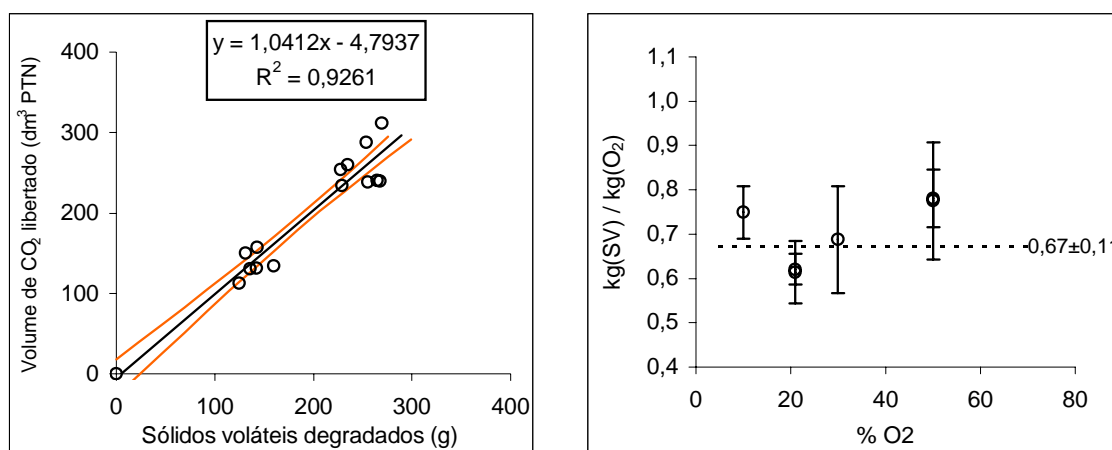


Figura 9.25 – Regressão linear e respectivos limites de confiança (a 95%) da determinação do coeficiente de respiração da degradação da mistura a 30°C (à esquerda). Variação com o teor de O<sub>2</sub>, da estequiometria de degradação da mistura, relativamente ao valor médio da regressão (à direita). Inclui os ensaios experimentais: 10M(25)30, 21M(25)30B e C, 30M(25)30 e 50M(25)30A e B.

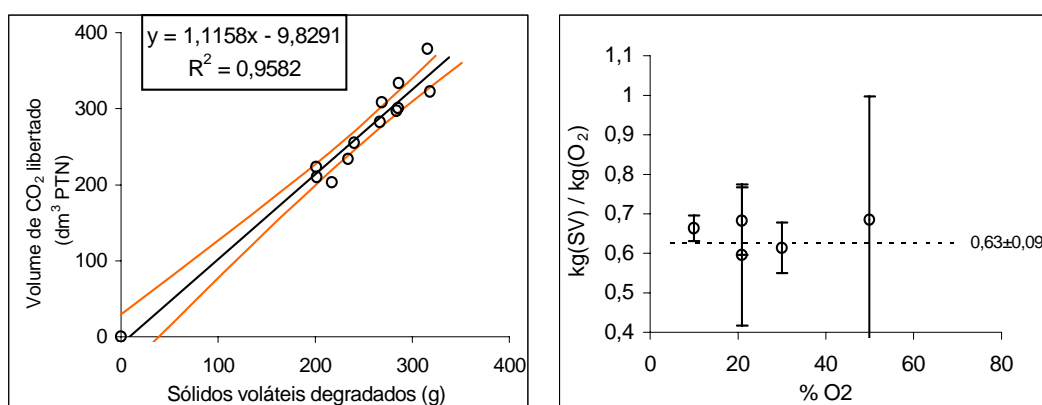


Figura 9.26 – Regressão linear e respectivos limites de confiança (a 95%) da determinação do coeficiente de respiração da degradação da mistura a 50°C (à esquerda). Variação com o teor de O<sub>2</sub>, da estequiometria de degradação da mistura, relativamente ao valor médio da regressão (à direita). Inclui os ensaios experimentais: 10M(25)50, 21M(25)50B e C, 30M(25)50 e 50M(25)50.

A credibilidade dos resultados da fase sólida está ilustrada na Figura 9.27, a sua análise mostra como é difícil obter uma boa exactidão na análise de parâmetros no sólido em compostagem. Várias razões contribuem para esta dificuldade nomeadamente a amostragem e as características dos processos de análise. A amostragem de um sólido é sempre crítica em termos de representatividade do todo. Os vários processos de análise envolvem diversos passos críticos (solubilização e/ou extracção e/ou digestão)

culminando em gravimetria, titulação volumétrica e polarimetria, o que faz com que a cada análise esteja associado um erro significativo.

A Figura 9.27 pretende ilustrar a constatação do parágrafo anterior. Nesses diagramas apresenta-se a linha de igualdade sobre a qual deveriam situar-se todos os pontos, significando que processos de análise independentes conduziram ao mesmo resultado. Como seja, a igualdade entre o teor de sólidos voláteis determinados por calcinação e o somatório dos vários componentes orgânicos analisados individualmente (ver Tabelas – P.1 a P.4 Anexo P). O mesmo para o grau de conversão determinado por variação da massa de sólidos voláteis e pela soma ponderada da conversão individual de cada componente orgânico (ver Tabelas – P.1 a P.4 Anexo P).

A mesma figura permite também dar uma perspectiva global dos graus de conversão de sólidos voláteis atingidos: na pasta e na mistura a conversão máxima ao fim de 30 dias foi de 62% a 30°C e 53% a 50°C respectivamente; na mistura a conversão máxima ao fim de 13 dias foi de 42% a 50°C quer a 21% quer a 50% de oxigénio no arejamento.

É curioso verificar que, tendo os dois substratos celulose na sua constituição, ela apresenta diferentes graus de conversão nos dois substratos (ver tabelas do Anexo P) durante a compostagem; na pasta atinge os 80% enquanto que na mistura não ultrapassa os 30%. Provavelmente, isto deve-se à diferença estrutural da celulose nos dois substratos. Na pasta ela encontra-se quase pura (forma pouco natural), enquanto que na mistura ela se encontra na forma cristalina e na forma amorfa combinada com a hemicelulose e a lenhina.

No âmbito dos resíduos sólidos, existem materiais em que a celulose aparece numa forma semelhante à da pasta, como é o caso das lamas resultantes do tratamento primário dos efluentes do fabrico da pasta de papel. A compostagem deste material revela sempre graus de conversão da celulose superiores a 50% (Pereira, 1989; Gomes, 1990 e 1992).

Através dos resultados expostos ao longo da Secção 9.2 e no ANEXO P, é possível efectuar o balanço mássico do processo, sendo esse assunto abordado no ANEXO Q.

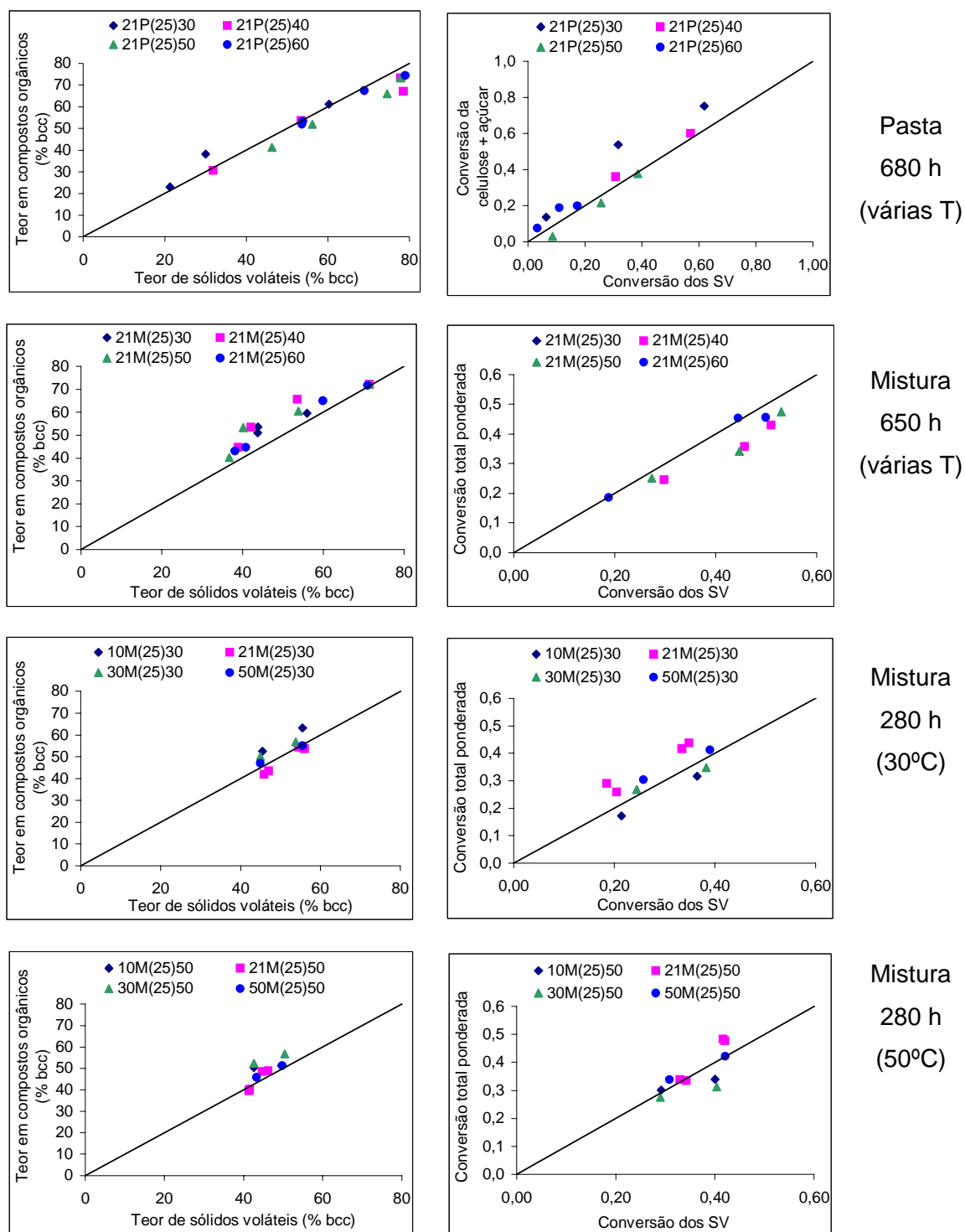


Fig. 9.27 – Os vários diagramas representam a relação de igualdade entre diferentes métodos de análise de alguns parâmetros da fase sólida. A coluna da esquerda mostra a relação entre o somatório dos compostos orgânicos e o teor de sólidos voláteis, a coluna da direita mostra a relação entre o somatório da conversão dos compostos orgânicos e a conversão de sólidos voláteis. (A linha dos diagramas representa uma tecta a 45°C que pretende traduzir uma relação de igualdade.)



Pela análise de resultados efectuada na Secção 9.2.2, não ficou claro o efeito do teor de oxigénio no arejamento. Suler et al. (1977) também incrementaram o teor de oxigénio no arejamento de resíduos em compostagem a 56°C, ensaiando três níveis de oxigénio residual, 18, 25 e 35%, mas as diferenças detectadas nos resultados foram mínimas e inconclusivas. Assim, no nosso caso, procedeu-se à comparação das curvas de dióxido de carbono libertado e acumulado, numa base estatística. Utilizando o “software” Table-2D e aplicando-o a cada curva experimental gerou-se a curva que melhor descrevia os valores experimentais e os respectivos limites de confiança a 95%, relativamente a futuras determinações.

Comparando estes conjuntos dois a dois conforme se representa nas Figuras 9.28, 9.29 e 9.30 para 30°C e nas Figuras 9.31, 9.32 e 9.33 para 50°C, verifica-se que existe quase sempre uma sobreposição no domínio dos limites de confiança. A excepção ocorre a 30°C ao comparar a curva de 21% de oxigénio com a de 50% de oxigénio no arejamento. Deste modo, pode concluir-se que, com a mistura utilizada, o efeito do teor de oxigénio no arejamento, só se revela na condição operatória mais desvantajosa (30°C) e ao usar 2.4 vezes mais oxigénio do que no ar atmosférico.

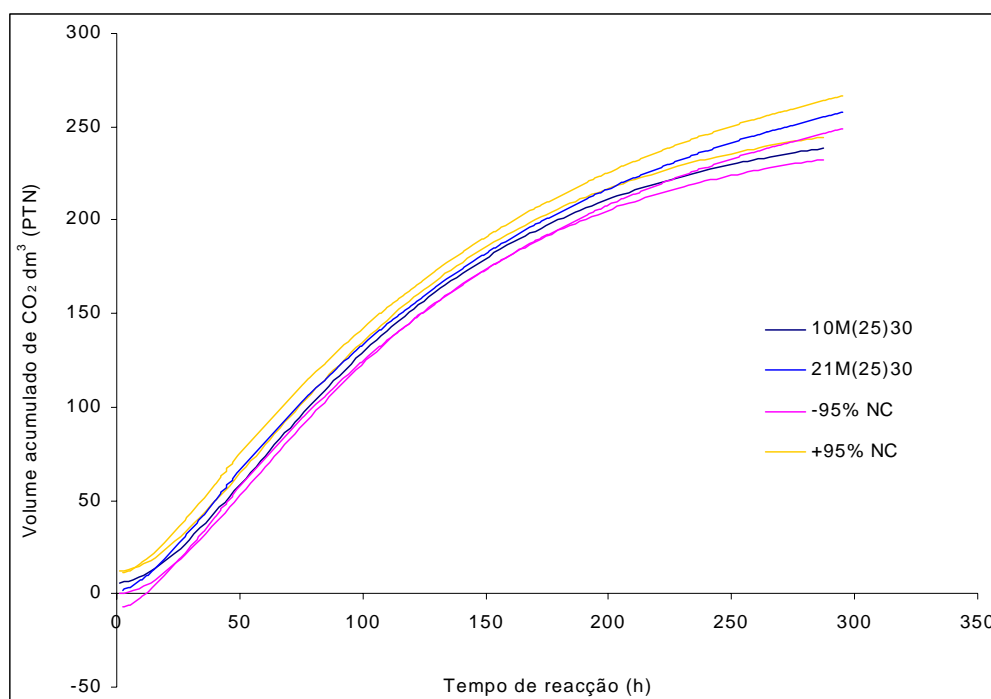


Figura 9.28 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 30°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 10% de oxigénio. Substrato: mistura de farinha.

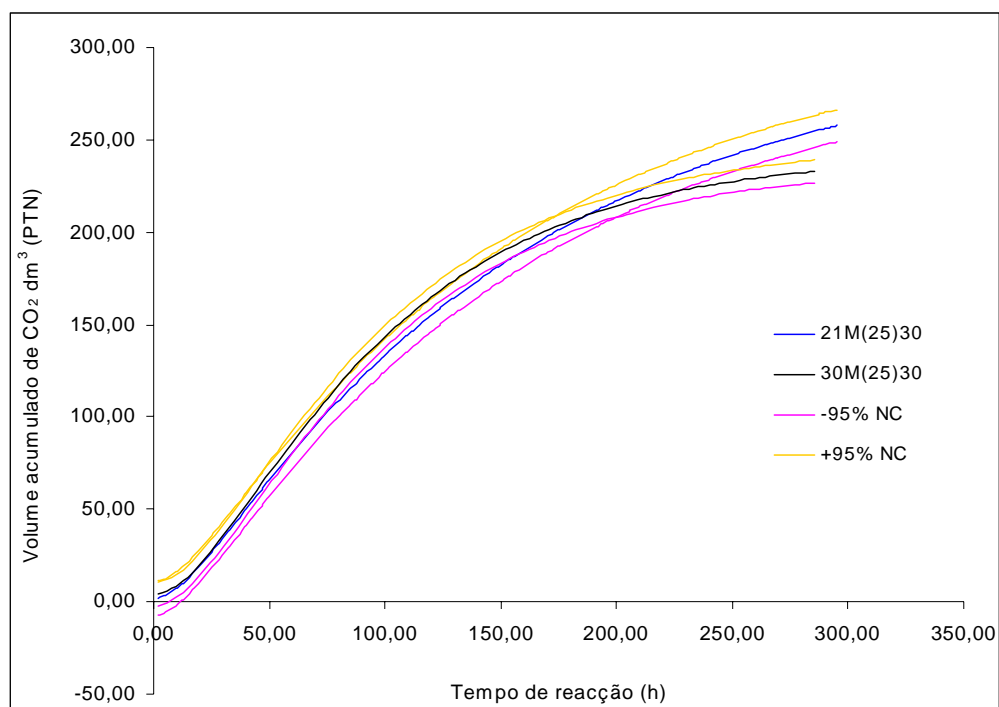


Figura 9.29 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 30°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 30% de oxigênio. Substrato: mistura de farinha.

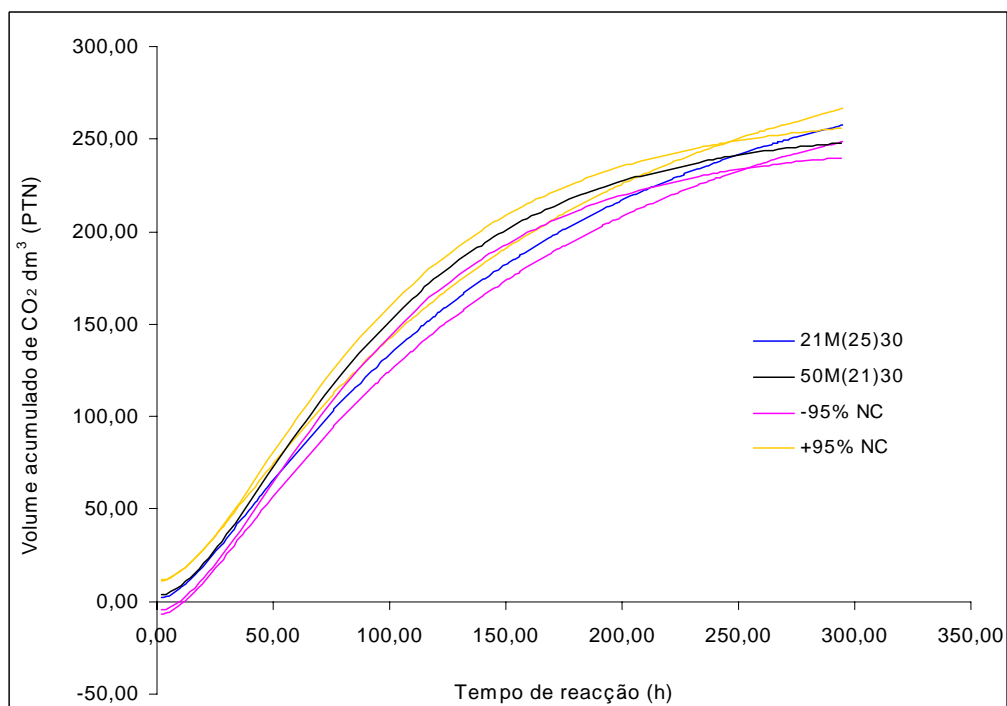


Figura 9.30 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 30°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 50% de oxigênio. Substrato: mistura de farinha.

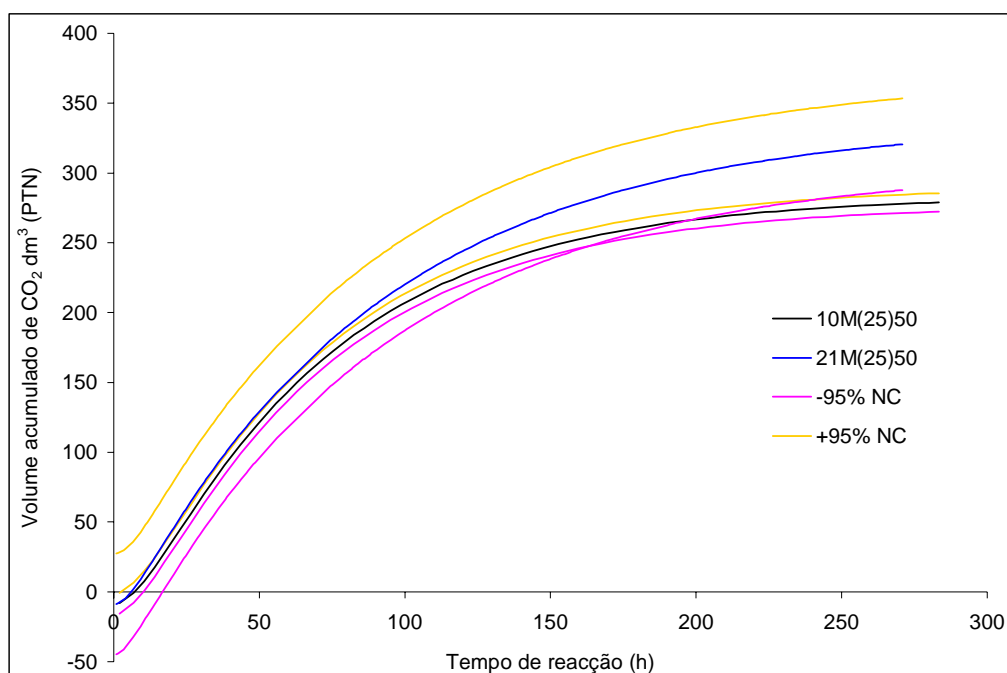


Figura 9.31 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 50°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 10% de oxigênio. Substrato: mistura de farinha.

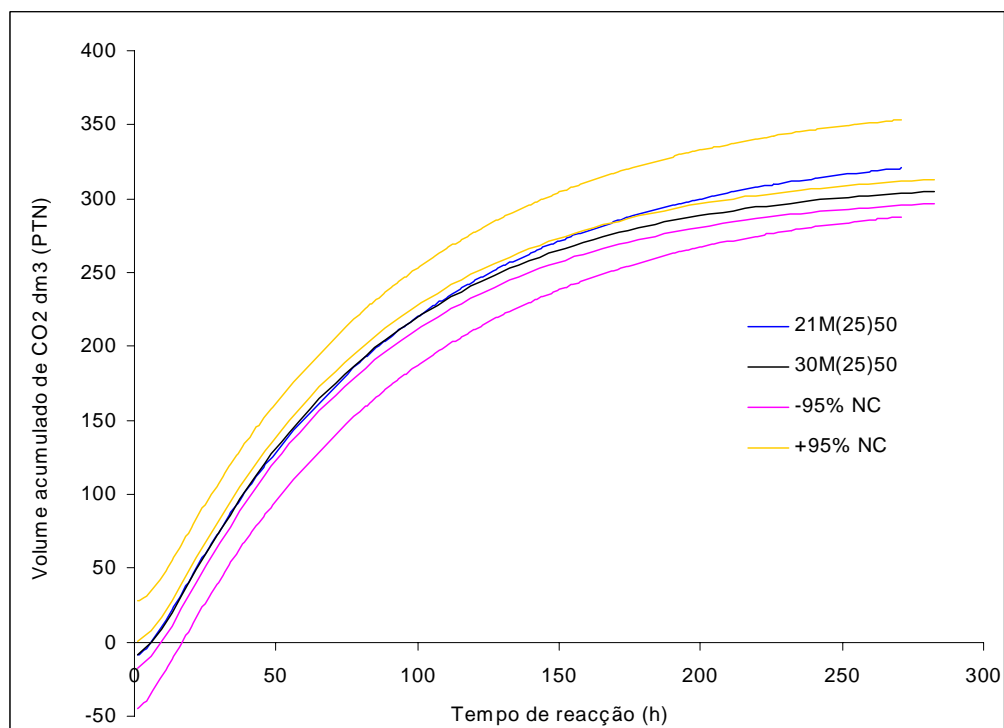


Figura 9.32 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 50°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 30% de oxigênio. Substrato: mistura de farinha.

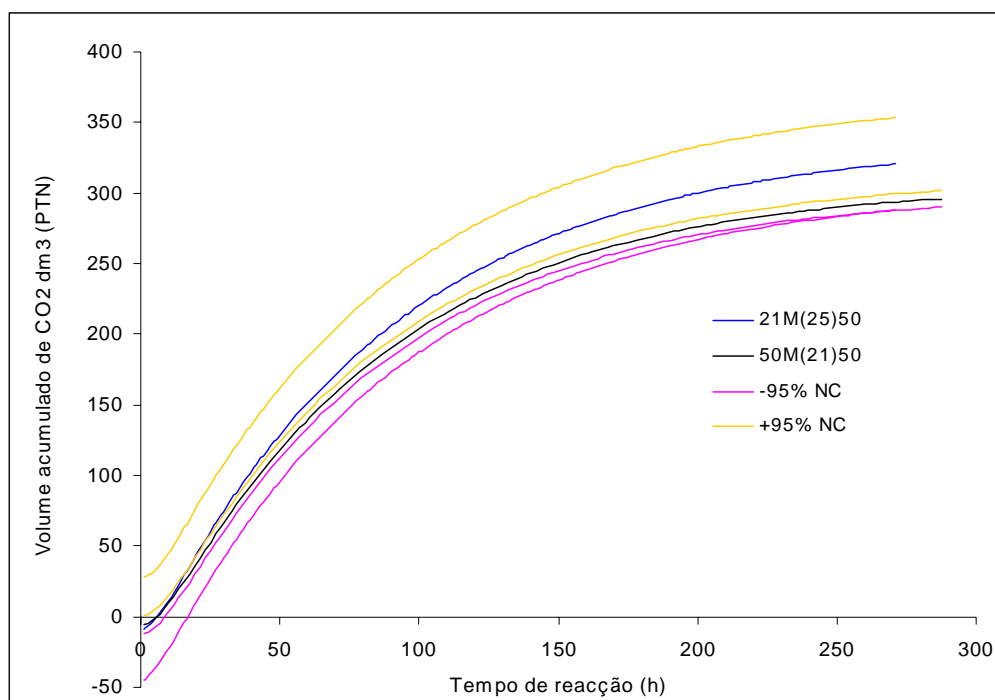


Figura 9.33 – Curvas de ajuste do volume do dióxido de carbono produzido a 50°C e respectivos limites de confiança. Comparação entre arejamento com ar atmosférico e arejamento com 50% de oxigênio. Substrato: mistura de farinha.

## 10 APLICAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS NA MODELIZAÇÃO DO PROCESSO

Os modelos expostos nos Capítulos 3 a 6 agrupam-se em três categorias: difusivo, de distribuição de parâmetros e de agregação de parâmetros. A aplicação do modelo difusivo e dos modelos de distribuição de parâmetros necessitam de valores experimentais de base, relacionados com as características físicas dos reactores e do escoamento bem como do substrato, que se apresentam na Tabela 10.1. Quase todos esses valores sofrem actualização ao longo do período de modelização, reflectindo a evolução do processo ou alterações no estado do sistema (por ex: variação de temperatura ou caudal).

Tabela 10.1 – Parâmetros experimentais e teóricos de base (PTN)

SUBSTRATO		REACTOR/ESCOAMENTO	
$\gamma$ (kgSV/kgO <sub>2</sub> )	0,7	$v$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	8·10 <sup>-6</sup> a 3·10 <sup>-5</sup>
$d_p$ (m) <sup>(1)</sup>	2,1·10 <sup>-4</sup>	$u$ (m s <sup>-1</sup> )	5·10 <sup>-4</sup> a 2·10 <sup>-3</sup>
$\varepsilon$	0,75	$\tau$ (s)	500 a 124
$a_v$ (m <sub>p</sub> <sup>2</sup> /m <sub>r</sub> <sup>3</sup> )	7143	$L$ (m)	0,27
		$\nu$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,3·10 <sup>-5</sup>
		$D$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,8·10 <sup>-5</sup>
		$D_a$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	9,6·10 <sup>-6</sup>
		$K_g$ (m <sup>3</sup> f m <sup>-2</sup> p s <sup>-1</sup> )	0,17
		$Sc$	0,73
		$Sh$	2,05
		$Re$	9·10 <sup>-3</sup> a 3·10 <sup>-2</sup>

(1) O diâmetro de partícula é uma média ponderada entre o diâmetro das partículas de farelo e de farinha

(2) O coeficiente de dispersão,  $D_a$  foi calculado com base nas correlações da Figura J.1 do ANEXO J.

### 10.1 MODELO DIFUSIVO

De acordo com o exposto no Capítulo 3, Secção 3.1.2, calculou-se o grau de conversão de sólidos voláteis ao longo do tempo, pressupondo que a difusão de oxigénio na camada limite externa das partículas é o passo mais lento e condicionante da velocidade global do processo, ou seja, não havendo acumulação, o consumo de oxigénio à superfície da partícula iguala o fluxo difusivo na camada limite externa. A sequência de cálculo baseou-se no algoritmo apresentado na Figura 3.2 e as expressões utilizadas foram as equações (3.19), (3.20), (3.21), (3.32) e (3.33). O modelo foi aplicado a todos os ensaios experimentais de mistura, revelando para todos os casos o mesmo

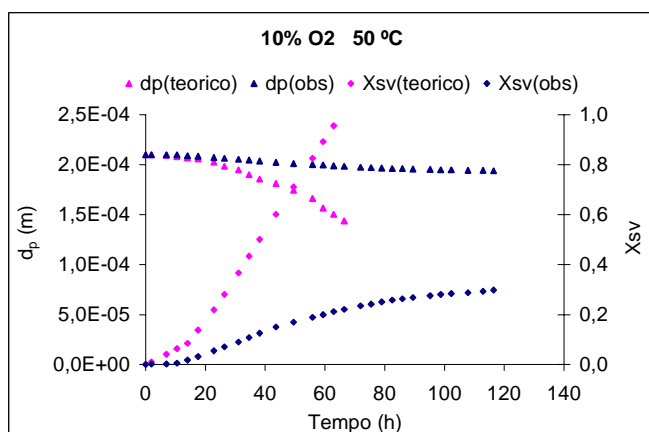


Figura 10.1 – Variação no tempo do diâmetro de partícula e do grau de conversão de voláteis previstos pelo modelo difusivo

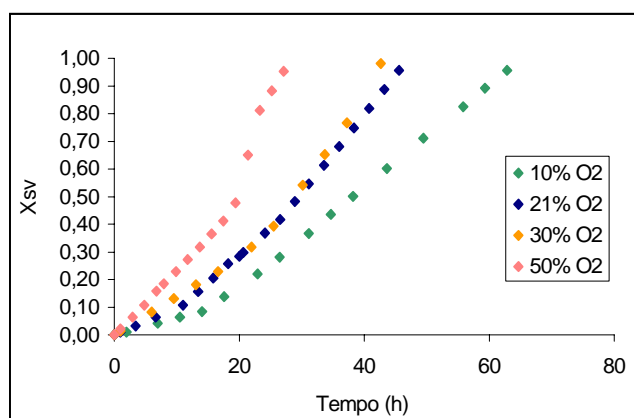


Figura 10.2 – Variação do grau de conversão de sólidos voláteis previsto pelo modelo difusivo para diferentes teores de oxigênio no arejamento

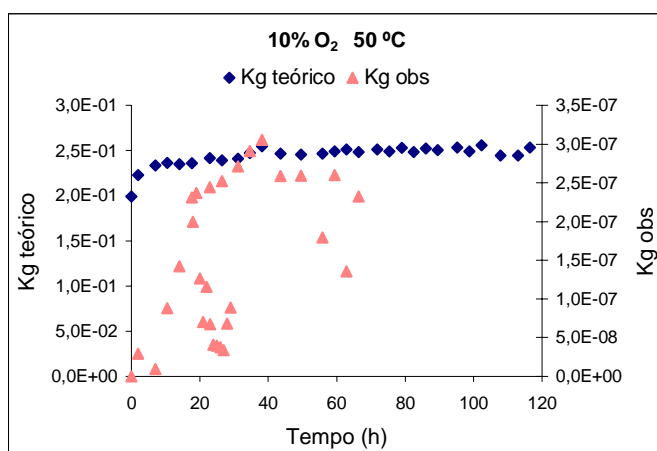


Figura 10.3 – Variação da grandeza  $K_g$

comportamento. Assim, com exemplo, apresenta-se o resultado da aplicação do modelo para o caso de compostagem a 50°C e 10 % de oxigênio no arejamento, Figura 10.1, por ser a situação mais crítica (reação mais intensa com menos oxigênio), onde, portanto, a probabilidade de a difusão controlar seria maior. Na Figura 10.2 compara-se a conversão gerada pelo modelo para os quatro teores de oxigênio no arejamento, nos ensaios decorrentes a 50 °C.

Analisando estas duas figuras, verifica-se que se o processo estivesse condicionado pela difusão do oxigênio na camada limite externa, atingia-se a conversão completa de sólidos voláteis rapidamente, entre 60 a 20 horas, conforme o teor em oxigênio

no arejamento. A Figura 10.1 mostra também que as partículas teriam uma acentuada diminuição de diâmetro.

A realidade experimental é bem diferente, nunca se atinge conversão completa, nem a conversão evolui tão rapidamente. Na Figura 10.3 apresenta-se a grandeza observável  $K_g(obs)$

(equação (3.48)) comparativamente com a mesma grandeza calculada pela expressão teórica de  $K_g$ , equação (3.19) utilizando o diâmetro estimado a partir do grau de conversão experimental. Mais uma vez é evidente a ausência de controle difusional pois  $K_g(obs) \ll K_g(teórico)$ , significando que há outro processo ainda mais lento que a difusão e que controla, o qual poderá ser a cinética, portanto.

Assim, fica provado (por redução ao absurdo) que a camada limite externa às partículas não exerce nenhuma resistência à transferência de massa.

### 10.1.1 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ESCOAMENTO NA APLICAÇÃO DO MODELO DIFUSIVO

Como foi referido na Secção anterior, a aplicação do modelo difusivo baseia-se na sequência de cálculo apresentada no algoritmo da Figura 3.2. Neste a expressão final para o cálculo do grau de conversão de sólidos voláteis depende da grandeza  $\Delta C$  que varia com o tipo de escoamento considerado:

- i) escoamento com dispersão, equação (3.25) para fluxo axial e equação (3.48) para fluxo radial;
- ii) escoamento pistão, equação (3.28) para fluxo axial e radial;
- iii) escoamento com mistura perfeita, equação (3.29) para fluxo axial e radial.

Nos casos ii) e iii) a aplicação do modelo não levanta problemas conduzindo a resultados idênticos, mas no caso i) não é possível seguir o algoritmo até ao fim, pois o cálculo da grandeza  $\Delta C$  apresenta algumas particularidades numéricas. Relativamente ao fluxo radial, a integração da equação da continuidade (equação (3.48)) não tem uma solução analítica conhecida, sendo necessário recorrer a métodos numéricos, para obter o perfil de concentração de oxigénio na fase gasosa ao longo da coordenada radial do reactor. Por outro lado, a solução analítica de Danckwerts (equação 3.11)) para o perfil de concentração de oxigénio na fase gasosa ao longo da coordenada axial do reactor, revela-se impossível de aplicar numericamente, neste caso particular do modelo difusivo, recorrendo-se também a métodos numéricos para resolver a equação da continuidade, equação (3.5).

Foi escolhido o algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem para resolver as equações diferenciais de segunda ordem, equações (3.5) e (3.48). Cada uma das referidas

equações começa por ser transformada num sistema de duas equações de primeira ordem sendo depois estes resolvidos através da aplicação do algoritmo. Assim, particularizando para cada uma das equações diferenciais:

$$N_D \left( \frac{d^2 C^*}{dz^{*2}} \right) - \frac{dC^*}{dz^*} - \alpha C^* = 0 \quad \dots(3.5)$$

com  $\alpha = \frac{LK_g a_v}{u}$ , fica ...(3.6)

$$\begin{cases} \frac{dC^*}{dz^*} = w \\ \frac{dw}{dz^*} = \frac{w}{N_D} + \frac{\alpha}{N_D} C^* \end{cases}$$

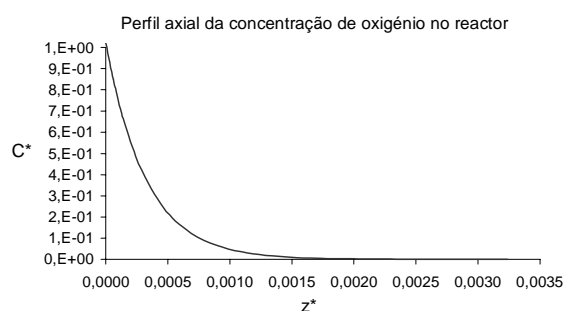
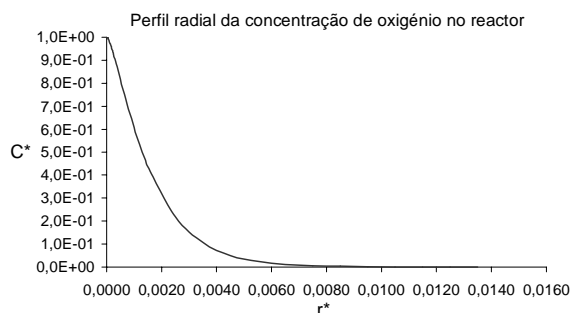
e, partindo da equação (3.48)

$$\frac{d^2 C^*}{dr^{*2}} + \frac{(1-1/N_D)}{r^*} \frac{dC^*}{dr^*} - \beta' C^* = 0$$

com  $\beta' = \frac{K_g a_v R_e^2}{D_a}$ , fica

$$\begin{cases} \frac{dC^*}{dr^*} = w \\ \frac{dw}{dr^*} = \frac{(1-1/N_D)}{r^*} w + \beta' C^* \end{cases}$$

O algoritmo é aplicado entre a entrada do reactor,  $C^*=1$  para  $z^*=0$  ou  $r^*=0$  e o ponto do reactor  $z^*$  ou  $r^*$ , à partida desconhecido, em que a concentração de oxigénio se anula,  $C^*=0$ . Isto porque, segundo o modelo difusivo, para que a difusão na camada limite externa controle o processo, a concentração de oxigénio à saída do reactor tem que ser nula, mas ela pode anular-se dentro do reactor em coordenada desconhecida. A resolução numérica apresentada resulta nos seguintes perfis de concentração de oxigénio na fase gasosa dentro do reactor:





Para a obtenção destes perfis considerou-se operação a 50°C com caudal de arejamento de  $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  e que a concentração de oxigénio zero correspondia a  $1 \times 10^{-4}$  da concentração de entrada.

Segundo o modelo difusivo verifica-se que em ambos os perfis a concentração de oxigénio se anula dentro do reator e muito próximo da entrada. No caso do fluxo radial tal acontece para 0,8% do raio e no caso do fluxo axial acontece para 0,15% do comprimento a percorrer. Como na prática tal não se verifica, mais uma vez se mostra que a camada limite externa não exerce nenhuma resistência à transferência de massa.

## **10.2 MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: I – PENETRAÇÃO TOTAL**

Conforme o exposto no Capítulo 4, a aplicação deste modelo consiste em prever, a curva teórica no modelo de penetração total, da evolução da conversão de sólidos voláteis ( $X_{SV}$ ) e do tamanho das partículas, ao longo do tempo. Nestas condições, partindo da curva experimental de  $X_{SV}$  vs.  $(t)$  é possível compará-la com as diversas curvas teóricas equivalentes geradas por diferentes cinéticas e escolher como certa a curva gerada por aplicação das equações (3.24) e (3.25) que melhor se ajuste à curva experimental, sendo o parâmetro de ajuste a constante cinética.

Embora se tenha modelizado todos os ensaios experimentais de mistura, só se apresenta um caso como exemplo, pois todos têm um comportamento semelhante.

### **10.2.1 CINÉTICA DE ORDEM ZERO**

Para a cinética de ordem zero só existe uma resolução (equação de um PFR) tendo-se arbitrado diferentes valores para  $k_2$  na equação (4.47) e traçado diferentes curvas de sólidos voláteis no tempo como se exemplifica na Figura 10.4. Pela análise da mesma figura verifica-se que, qualquer que seja o  $k_2$  arbitrado, o modelo não consegue descrever a curva experimental em toda a sua extensão, só existe alguma (mas insuficiente) semelhança entre o modelo e a realidade nas primeiras 100 horas de compostagem, nesse período a constante cinética  $k_2$  seria  $0,010 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A utilização duma observável do sistema ( $r_{obs}$ ) permite, segundo este modelo, efectuar o teste de penetração total, através da equação (4.20) e calcular o tamanho crítico de uma

partícula pela equação (4.35). Ambos os testes revelam a existência de penetração total:  $R_{0,máx}$  dá 0,10 m (muito superior ao raio das partículas) e  $C_s$  dá  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$  (que é muito inferior a  $C_s$  experimental  $= 2 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Estes testes, contudo, são apenas pontuais e deve ser dada prioridade à conclusão a que se chegou por análise das curvas  $X_{SV}(t)$  referida atrás, visto ser global.

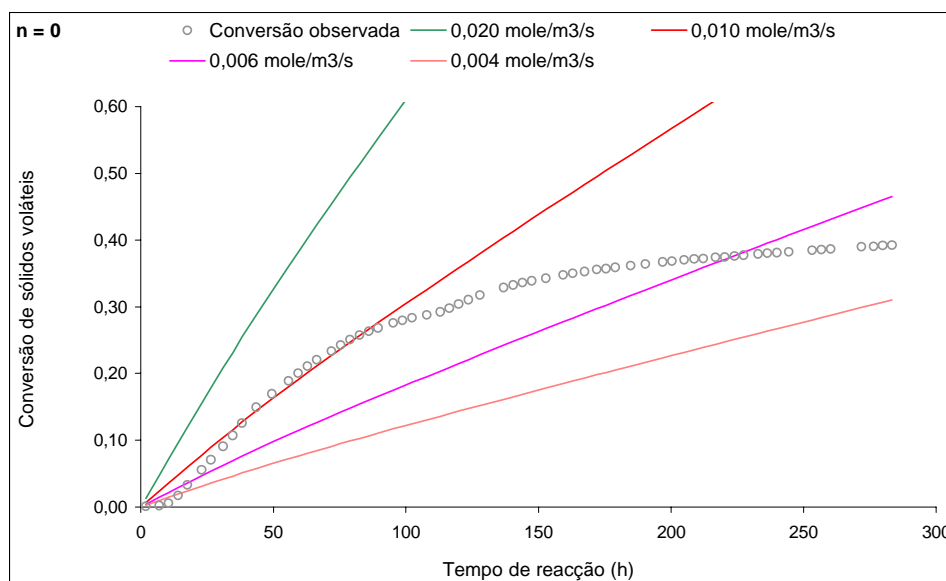


Figura 10.4 – Comparação das curvas de conversão de sólidos voláteis geradas pelo modelo de penetração total, cinética de ordem zero, para diferentes valores de  $k_2$ , com a curva experimental dum ensaio de mistura a 50°C com 10% de  $O_2$  no arejamento.

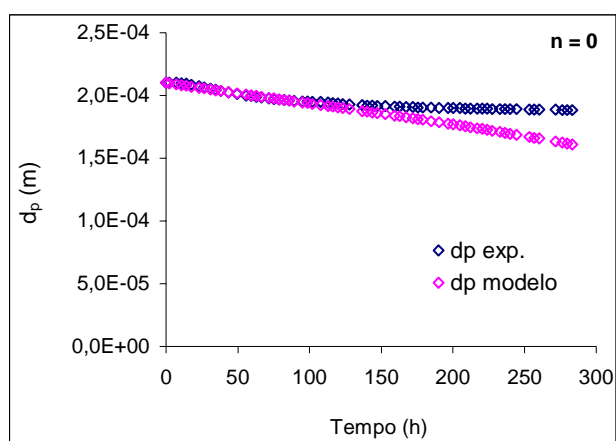


Figura 10.5 – Variação do diâmetro das partículas de mistura a 50°C com 10% de  $O_2$  no arejamento, segundo o modelo de penetração total ordem zero ( $k_2=0,010 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A observação da Figura 10.5 revela que a evolução do tamanho das partículas prevista pelo modelo (e aplicação da equação (3.25)) não é coincidente com a evolução prevista através dos resultados experimentais. Mais uma vez, só ocorre semelhança nas primeiras 100 horas do processo. Através do exposto pode concluir-se que este modelo não consegue descrever o processo de compostagem.

### 10.2.2 CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA

A aplicação do modelo de penetração total com cinética de primeira ordem pode apresentar três tipos de resoluções: exacta (equação (4.67)), aproximada por PFR (equação (4.71)) e aproximada por CSTR (equação (4.72)). A constante cinética  $k_1$  é o parâmetro de ajuste que é arbitrado também nas equações (4.63) e (4.77). O resultado destas três resoluções está presente na Figura 10.6, para o  $k_1$  escolhido de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Para este valor de  $k_1$  o módulo de Thiele assume o valor de  $1,88 \cdot 10^{-3}$  e o factor de eficiência é igual a 1. A solução exacta e a solução aproximada por PFR são coincidentes, a solução aproximada por CSTR embora se afaste da exacta pode ser uma boa aproximação.

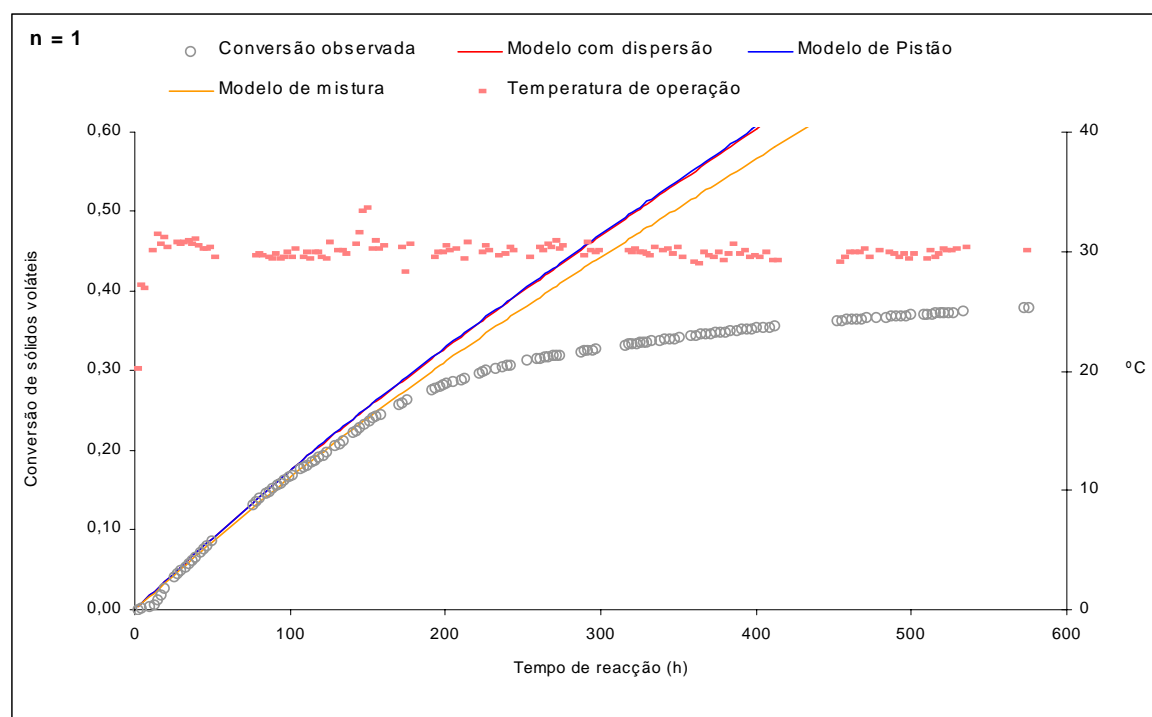


Figura 10.6 - Comparação das curvas de conversão de sólidos voláteis geradas pelo modelo de penetração total, cinética de ordem unitária, para um valor de  $k_1=0,1 \text{ s}^{-1}$ , com a curva experimental dum ensaio de mistura a  $30^\circ\text{C}$  com 21% de  $\text{O}_2$  no arejamento.

As curvas de conversão de sólidos voláteis estimadas pela aplicação do modelo e presentes na Figura 10.6, não se ajustam aos valores experimentais de conversão de sólidos voláteis. À semelhança do que aconteceu com cinética de ordem zero, o modelo com cinética de ordem unitária só consegue descrever os resultados experimentais das primeiras 100 horas de compostagem. Esta constatação é reforçada pela Figura 10.7 que

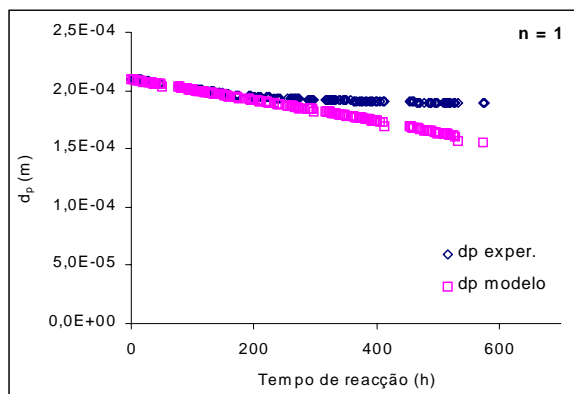


Figura 10.7 – Variação do diâmetro das partículas de mistura a 30°C com 21% de O<sub>2</sub> no arejamento, segundo o modelo de penetração total, ordem unitária,  $k_l=0,1\text{s}^{-1}$ .

ilustra a variação do diâmetro das partículas (pela equação (3.25)), concluindo-se que este modelo não se aplica, pois prevê uma diminuição do diâmetro das partículas maior do que a que se estima com os dados experimentais de conversão de sólidos voláteis.

### 10.3 MODELO CINÉTICO DE DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS: II – PENETRAÇÃO PARCIAL (BIOFILME EXTERNO)

O modelo cinético de penetração parcial é um caso particular da penetração total, mas as suas premissas e formalismo matemático tem características bem diferentes, conforme foi exposto no Capítulo 5, no entanto, a aplicação deste modelo efectua-se exactamente da mesma forma descrita na Secção 10.2. Convém lembrar que os parâmetros  $C_s$  e  $D_{e,b}$ , neste modelo que assume a existência dum biofilme externo, são relativos ao biofilme:  $C_s$  representa a concentração de oxigénio dissolvida e  $D_{e,b}$  é o coeficiente efectivo de difusão do oxigénio no biofilme, ao qual se atribuiu um valor igual ao coeficiente de difusão do oxigénio na água.

Testou-se a aplicabilidade do modelo aos resultados de todos os ensaios experimentais e tendo sido semelhante para todos os ensaios optou-se por apresentar um só caso com exemplo.

#### 10.3.1 CINÉTICA DE ORDEM ZERO

Considerando as partículas cobertas por um biofilme em que ocorre uma cinética de ordem zero, ver Secção 5.1, a aplicação do modelo gera uma diagrama igual ao da Figura 10.4, mas a constante  $k_2$  assume um significado diferente, representa a cinética

“aparente” ( $\text{mole}(\text{O}_2)/\text{s}/\text{m}^3_{\text{partícula}}$ ), pois a cinética real  $k_2'$  deveria exprimir-se como  $\text{mole}(\text{O}_2)/\text{s}/\text{m}^3_{\text{biofilme}}$ . As duas cinéticas relacionam-se pela equação (5.1) e com a espessura do biofilme pela equação (5.19).

Para a cinética “aparente”  $k_2 = 0,010 \text{ mole}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  mole da Figura 10.4, é possível estimar através da equação (5.21) e (5.19) a espessura do biofilme, resultando em 30% do raio da partícula.

Apesar deste modelo introduzir um novo formalismo relativamente ao de penetração total, a sua aplicação também não consegue descrever os resultados experimentais.

### 10.3.2 CINÉTICA DE ORDEM UNITÁRIA

A aplicação do modelo cinético de biofilme externo com cinética de ordem unitária baseia-se em equações integradas formalmente idênticas às do modelo de penetração total, para a mesma ordem (ver equações (5.56), (5.57) e (5.58)). A diferença fundamental está no cálculo do módulo de Thiele e do factor de eficiência que além de dependerem de  $k_1'$  (cinética verdadeira) são também função do parâmetro  $\beta$  que traduz a espessura do biofilme. Como não existe nenhuma informação independente de  $\beta$ , é necessário arbitrar um valor nas equações (5.44) e (5.45) para ser possível resolver o modelo.

Assim, apresenta-se na Figura 10.8 um exemplo do resultado da aplicação deste modelo para um valor de  $\beta$  igual a 0,9, que significa ter um biofilme com uma espessura de 10% do raio da partícula. O melhor ajuste do modelo aos resultados experimentais foi encontrado para um  $k_1'$  de  $1,10\text{s}^{-1}$ , que origina para valores do módulo de Thiele, 1,1 e do factor de eficiência, 0,32. Mesmo assim, o modelo não consegue descrever por completo os resultados da compostagem de mistura a 30°C com 21% de oxigénio no arejamento.

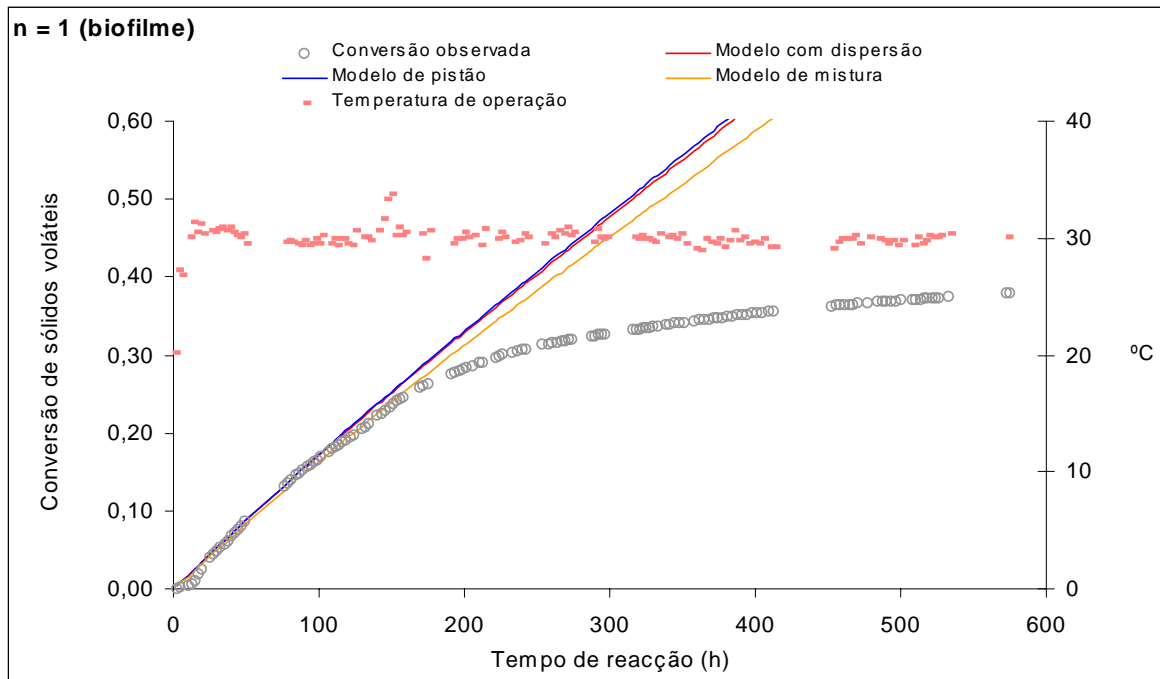


Figura 10.8 - Comparação das curvas de conversão de sólidos voláteis previstas pelo modelo de penetração parcial, cinética de ordem unitária, para um valor de  $k_I' = 1,10 \text{ s}^{-1}$ , com a curva experimental dum ensaio de mistura a  $30^\circ\text{C}$  com 21% de  $\text{O}_2$  no arejamento.

#### 10.4 MODELO CINÉTICO DE AGREGAÇÃO DE PARÂMETROS – CINÉTICA DO TIPO SEQUENCIAL (A→R→S)

A base de aplicação deste modelo é a curva experimental de conversão de sólidos voláteis no tempo que se obtém através da curva de volume acumulado de dióxido de carbono e do coeficiente de respiração. Esta curva experimental reflecte na sua forma as amostragem ocorridas durante o processo de compostagem, mas o modelo descrito no Capítulo 6 não contempla essas amostragens, por isso torna-se imperioso corrigir a curva experimental para obter a curva observável  $X_{obs}(t)$  sem descontinuidades. Assim, para a retirada de duas amostras ( $a_1$  e  $a_2$  de sólidos voláteis) será,

$$X(t) = 1 - \frac{SV(t)}{SV_0 \left(1 - \frac{a_1}{SV_1}\right) \left(1 - \frac{a_2}{SV_2}\right)}$$

sendo  $SV_1$  e  $SV_2$  a massa de sólidos voláteis no sistema imediatamente antes das amostragens 1 e 2 e  $SV(t)$  a massa de sólidos voláteis presentes no instante  $t$ .

A utilização do “software” de ajuste automático de curvas –TableCurve 2D (SPSS, 2000), facilitou a aplicação deste modelo, procedendo-se ao ajuste das curvas de  $X_{obs}(t)$  dos vários ensaios de compostagem de mistura com a equação “cascata” (nº 8096):

$$y = a \left[ 1 + \frac{b}{c-b} e^{-c(t-d)} - \frac{c}{c-b} e^{-b(t-d)} \right]$$

com:  $a = y_{\infty}$  ;  $b = \text{constante cinética}$   
 $d = t_0 \text{ (lag)}$  ;  $c = \text{constante cinética}$

Esta equação corresponde à equação (6.36) do mecanismo sequencial abordado no Capítulo 6 Figura 6.6, mas com a introdução de mais um parâmetro ( $d$ ) que é o “lag-time” do processo.

Como exemplo desta aplicação apresenta-se a Figura 10.9 juntamente com os parâmetros dos métodos estatísticos de ajuste do programa. A observação da figura mostra que os resultados experimentais podem ser modelizados por uma cinética do tipo sequencial.

De acordo com o mecanismo cinético proposto no Capítulo 6, é atribuído significado físico aos parâmetros da curva de ajuste através da correspondência destes com os parâmetros da equação (6.36). Os restantes parâmetros do modelo estimam-se com base nas equações (6.39), (6.40) e (6.41) sendo necessário proceder à representação que se ilustra na Figura 10.10 (para o mesmo exemplo). A aplicação completa do modelo segue o fluxograma representado no esquema da Figura 6.7.

Na atribuição de significado físico aos parâmetros da curva de ajuste é necessário decidir qual a correspondência a atribuir entre os parâmetros **b** e **c** e as constantes **k<sub>1</sub>** e **k<sub>234</sub>**. Para tomar essa decisão é importante conhecer a distribuição relativa dos componentes gerada pelo modelo ao longo do processo (Figura 10.11), para a correspondência escolhida, e estabelecer a comparação com a realidade experimental. Analisando a Figura 10.11 observa-se que a fracção de sólidos voláteis biodegradáveis ( $m_A/m_{A0}$ ) tem uma remoção semelhante à do amido e lípidos (ver Figura 9.14) e os gases biológicos ( $m_S/m_{A0}$ ) tendem para o valor experimental. Por outro lado, em todos os ajustes efectuados o parâmetro **a** assume sempre valores da mesma ordem de grandeza dos valores presentes na bibliografia para a constante de hidrólise (Hamelers, 1993, cita Gujer, 1983).

		[Cascade_] $y=a(1+(b\exp(-c(x-d))-c\exp(-b(x-d)))/(c-b))$				
		Parameter:	Values	Std Error	T Value	95% Conf I 95% Conf Lim
Eqn	[Cascade_	a	0,433767	0,001579	274,6948	0,430645 0,43689
Eqn #	8096	b	0,006099	0,000133	45,93159	0,005836 0,006362
r2	0,998344	c	0,030472	0,003291	9,260262	0,023965 0,036978
DF Adj r2	0,998296	d	-11,5455	2,099921	-5,49806	-15,6979 -7,39306
Fit Std Err	0,0053					
F-stat	27732,13					

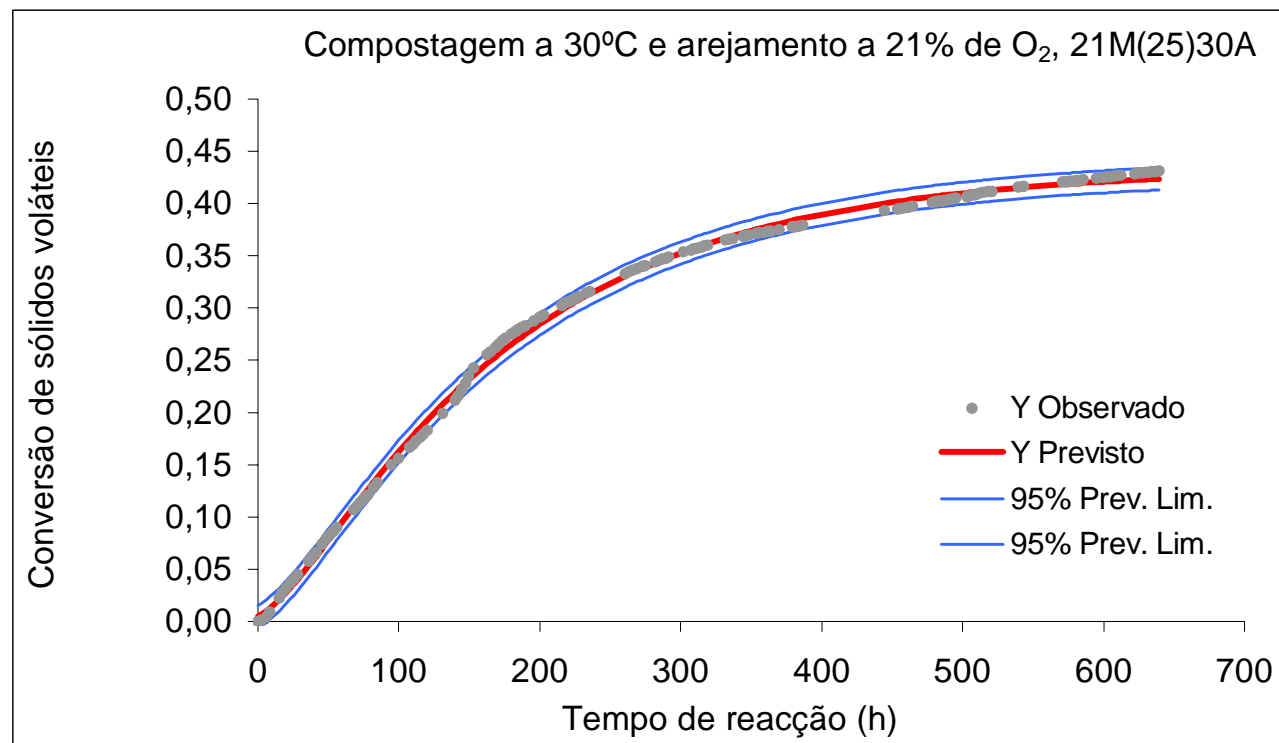


Figura 10.9 – Exemplo do ajuste do modelo “cascata” aos valores experimentais.



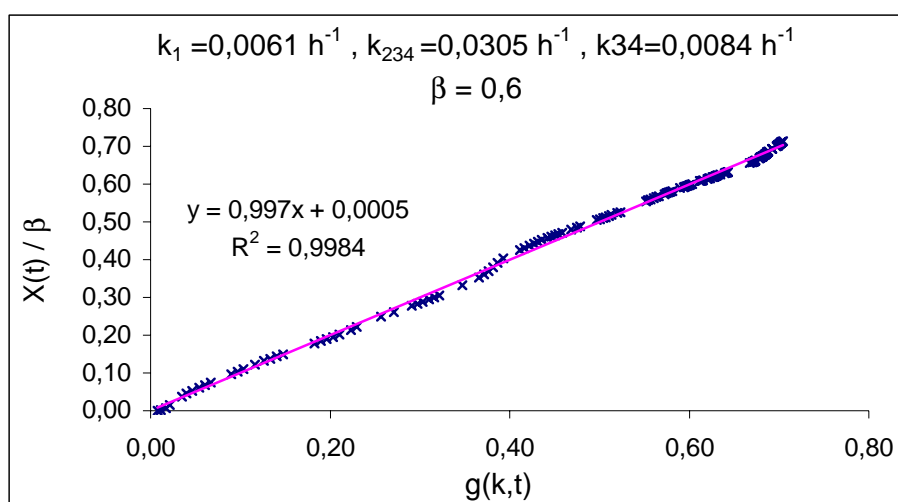


Figura 10.10 – Exemplo de cálculo para a estimativa de  $k_{34}$  e  $k_2$ . Compostagem a 30°C com 21% de  $O_2$  no arejamento, 21M(25)30A.

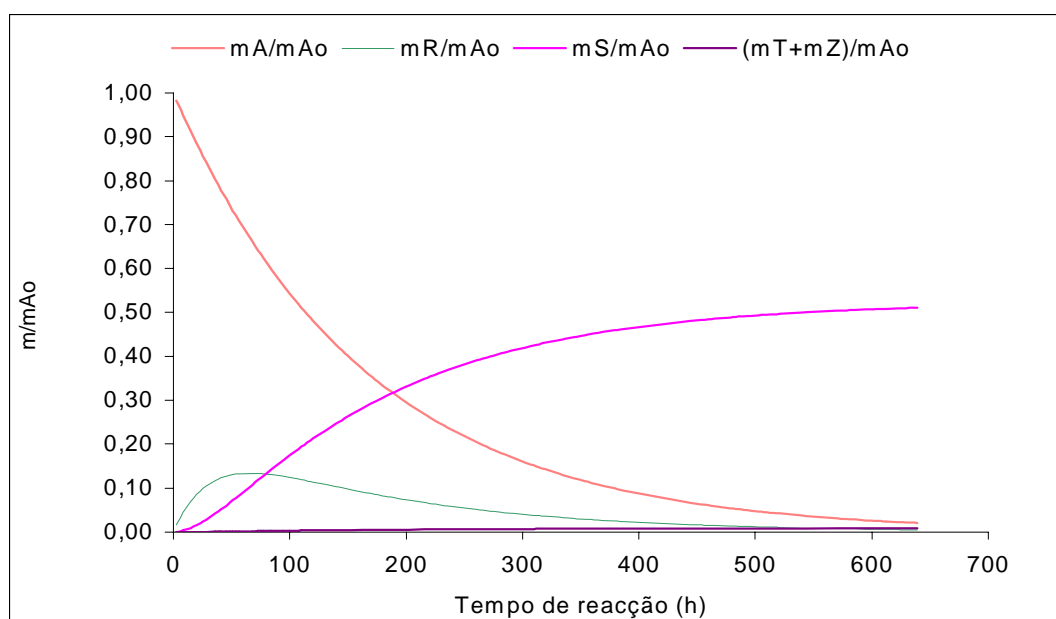


Figura 10.11 – Distribuição relativa dos componentes gerada pelo modelo para compostagem a 30°C com 21% de  $O_2$  no arejamento, 21M(25)30A.

Na tabela 10.2 estão presentes os valores das constantes cinéticas do modelo determinadas para todos os ensaios de mistura. A representação gráfica desses valores encontra-se nas Figuras de 10.12 a 10.17, e para poder interpretar essas figuras é importante lembrar o significado de cada constante:  $k_1$  é a constante de hidrólise,  $k_2$  é a

constante de oxidação dos sólidos voláteis a dióxido de carbono e água e  $k_{34}$  é a soma da constante de formação de composto e da constante de edificação de biomassa.

Tabela 10.2- Constantes cinéticas da aplicação do modelo sequencial à compostagem da mistura de farinha.

ENSAIOS	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$k_{234}$ ( $h^{-1}$ )	$k_{34}$ ( $h^{-1}$ )	$k_2$ ( $h^{-1}$ )
Temperatura variável, duração de 650 h:				
21M(25)30A	6,099E-03	3,047E-02	9,380E-03	2,109E-02
21M(25)40	6,830E-03	1,170E-01	2,620E-02	9,095E-02
21M(25)50A	7,530E-03	1,655E-01	1,790E-02	1,476E-01
21M(25)60	9,759E-03	1,230E-02	2,320E-03	1,028E-02
A 30°C, teor de O <sub>2</sub> variável, duração 300 h:				
10M(25)30	1,561E-02	1,562E-02	6,080E-03	9,832E-03
21M(25)30B e C	8,791E-03	2,034E-02	7,860E-03	1,248E-02
30M(25)30	1,522E-02	2,397E-02	1,090E-02	1,307E-02
50M(25)30A e B	1,482E-02	2,048E-02	7,460E-03	1,302E-02
A 50°C, teor de O <sub>2</sub> variável, duração 300 h:				
10M(25)50	1,43E-02	2,91E-01	8,44E-02	2,06E-01
21M(25)50B e C	1,37E-02	2,79E-01	7,26E-02	2,06E-01
30M(25)50	1,30E-02	6,18E-01	1,73E-01	4,45E-01
50M(25)50	1,16E-02	6,56E-01	1,49E-01	5,08E-01

Na Figura 10.12 representa-se as constantes encontradas para os ensaios de 650 h, em que se estudou o efeito da temperatura. A constante de hidrólise  $k_1$  é a menor das três (à excepção do caso de 60°C) e é praticamente independente da temperatura. A constante  $k_{34}$  é sempre menor que a constante  $k_2$  e ambas são afectadas pela variação da temperatura, sendo essa variação mais significativa no caso de  $k_2$ . O aumento de temperatura favorece a constante  $k_2$  mas só até aos 50°C, exercendo depois um efeito de inibição. Entre os 40° e 60°C encontra-se um pico na temperatura que otimiza a constante de oxidação. Da análise de resultados efectuada no Capítulo 9, já tinha sido sugerido este fenómeno, embora ele não se apresentasse tão claro.

Ao longo da exposição feita no Capítulo 9, constatou-se que a compostagem da mistura era favorecida pelo aumento de temperatura, o que está de acordo com a observação da Figura 10.13, mas, verifica-se que a energia de activação da hidrólise é de 13 kJ·mole<sup>-1</sup>, mais baixa do que a da oxidação que é de 80 kJ·mole<sup>-1</sup>, pelo que o processo poderia sair mais beneficiado se a hidrólise não se comportasse como um travão. Aliás é o efeito retardante do passo de hidrólise que torna quase imperceptível o fenómeno de inibição por temperatura que parece começar a observar-se a partir dos 60°C, quando se analisa a evolução do grau de conversão global (Figura 9.9). De facto a 60°C a constante cinética

de oxidação microbológica ( $k_2$ ) sofre um abaixamento pronunciado (ver Figura 10.12), que só não se reflecte no processo global ( $X_{SV}$  vs  $t$ ) porque  $k_1$  aumenta sempre com a temperatura (Figura 10.12) e é sensivelmente da mesma ordem de grandeza que  $k_2$  (Tabela 10.2).

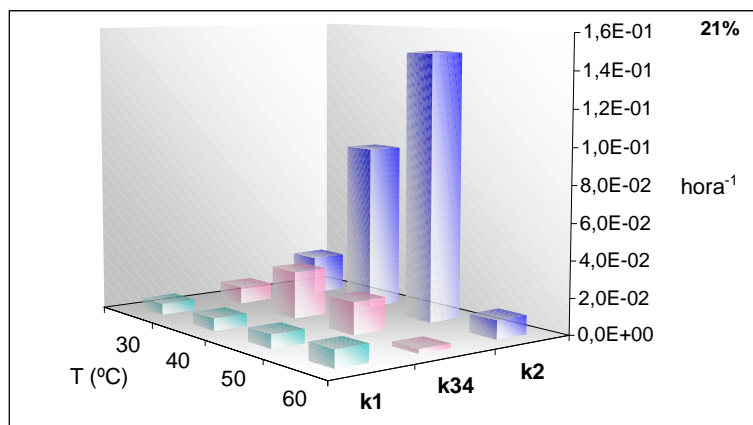


Figura 10.12 – Efeito da temperatura nas constante cinéticas do modelo sequencial de degradação da mistura

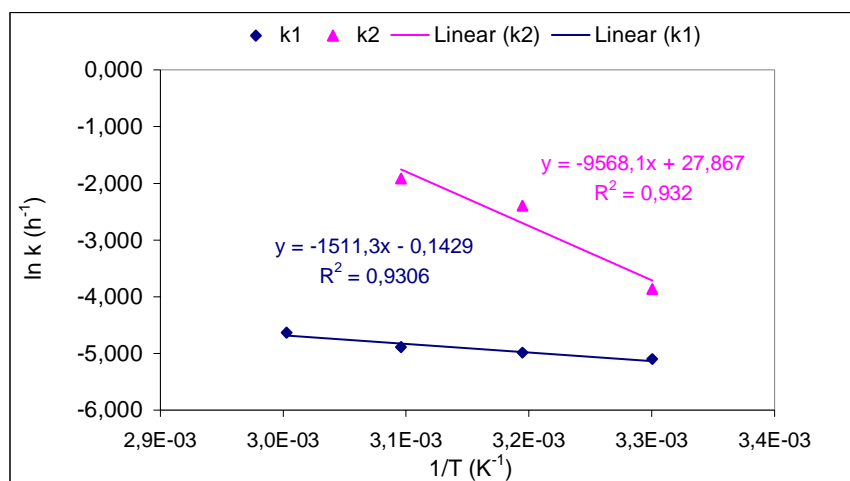


Figura 10.13 – Representação de Arrhenius para as constantes  $k_1$  e  $k_2$ .

Meramente como referência, é possível mencionar valores de energia de activação publicados, nomeadamente por Bari (2000) que obtem um valor médio de  $53 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  na compostagem de uma mistura de resíduos alimentares papel e serrim, considerando uma cinética de 1ª ordem relativamente aos sólidos voláteis biodegradáveis.

Nas Figuras 10.14 e 10.15 analisa-se o efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre as constantes cinéticas encontradas para os ensaios de 300 h às temperaturas de 30° e de 50°C. A 30°C (Figura 10.14) as constantes são todas da mesma ordem de grandeza e relativamente pouco afectados pelo teor de oxigénio, mas a 50°C (Figura 10.15) os valores numéricos das constantes são bem distintos e a constante de oxidação  $k_2$  é a maior.

A 30°C todas as constantes cinéticas contribuem com o mesmo peso para a velocidade de reacção global, mas a 50°C não se passa o mesmo, as diferentes constantes têm pesos diferentes e a hidrólise surge como um passo retardante do processo global.

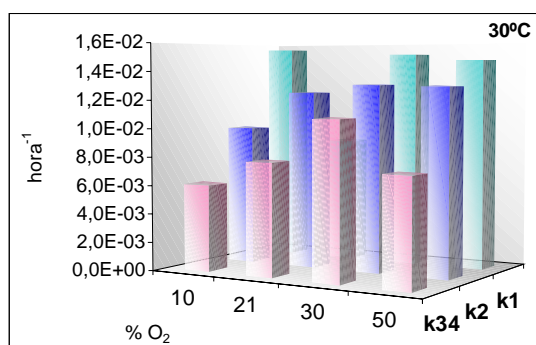


Figura 10.14 - Efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre as constante cinéticas do modelo sequencial de degradação da mistura, a 30°C.

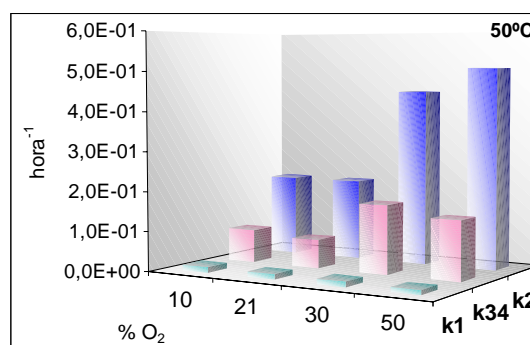


Figura 10.15 - Efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre as constante cinéticas do modelo sequencial de degradação da mistura, a 50°C.

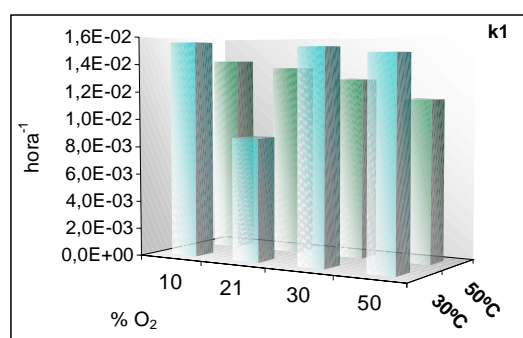


Figura 10.16 - Efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre a constante cinéticas  $k_1$  do modelo sequencial de degradação da mistura.

Através da Figura 10.16 verifica-se como a constante de hidrólise é praticamente independente da temperatura e do teor de oxigénio no arejamento.

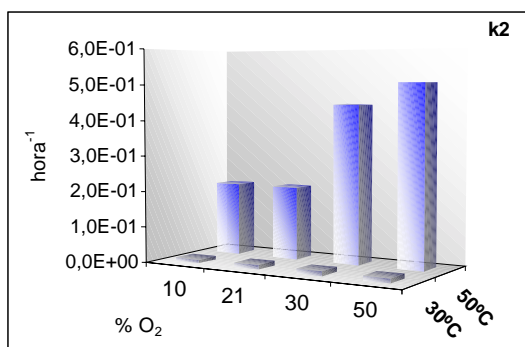


Figura 10.17 - Efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre a constante cinéticas  $k_2$  do modelo sequencial de degradação da mistura.

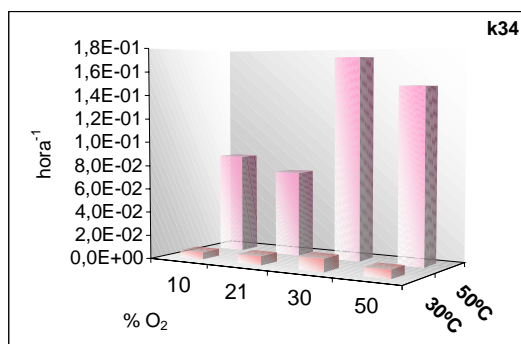


Figura 10.18 - Efeito do teor de oxigénio no arejamento sobre a constante cinéticas  $k_{34}$  do modelo sequencial de degradação da mistura.

Observando as Figuras 10.17 e 10.18, torna-se mais evidente o efeito benéfico que o aumento de temperatura de 30° para 50°C exerce nas constantes  $k_2$  e  $k_{34}$  e verifica-se também que o aumento do teor de oxigénio no arejamento favorece as constantes  $k_2$  e  $k_{34}$ , na operação a 50°C. A passagem de 21% para 30% resulta numa diferença significativa, no entanto ao incrementar para 50%, já as alterações não são significativas.

Este efeito do teor de oxigénio no arejamento sugere que a concentração do oxigénio deverá entrar na equação cinética do modelo sequencial e então os  $k_2$  e  $k_{34}$  obtidos são na realidade  $k_2C_{O_2}$  e  $k_{34}C_{O_2}$ . Isto significa que as reacções de compostagem no modelo sequencial são de pseudo-primeira ordem, ou seja, a oxidação e a formação de composto na realidade são sempre dependentes da concentração de biodegradáveis, mas também da concentração de oxigénio, no entanto, como este se mantém praticamente constante ao longo dos ensaios, a reacção torna-se só função da concentração de biodegradáveis e por isso diz-se de pseudo-primeira ordem.

O facto da reacção de oxidação ser beneficiada a 50°C pelo aumento do teor de oxigénio poderia parecer contraditório com as conclusões encontradas no Capítulo 9, onde não se constatou nenhum efeito significativo do teor de oxigénio na conversão final do processo, mas o efeito positivo que aqui sobressai é sobre a reacção de oxidação isoladamente, que no processo global se desvanece pelo facto de existir a reacção de hidrólise a montante (que embora não chegue a ser limitante) é mais lenta e retarda todo o processo, e ela não é significativamente afectada pela concentração de O<sub>2</sub> (ver Figura 10.16).

## 10.5 CONCLUSÕES

A aplicação do modelo difusivo deixou claro que no sistema de compostagem testado as condições operacionais não criaram resistência à transferência de massa na camada limite externa das partículas. Esta constatação foi importante para a sequente aplicação dos modelos intrapartícula.

A aplicação dos modelos de distribuição de parâmetros mostrou que nenhuma das cinéticas estudadas conseguiu reproduzir os resultados experimentais. Uma vez que estes modelos consideram o oxigénio como reagente limitante, tal desadaptação é concordante com o facto de a conversão de sólidos voláteis das experiências não terem sido afectadas pela variação do teor em oxigénio, como se constatou no Capítulo 9.

O modelo cinético de agregação de parâmetros, com a cinética do tipo sequencial, descreveu perfeitamente os resultados experimentais, mostrando que é o substrato biodegradável que limita o processo. Este modelo consegue também reproduzir as tendências de evolução da compostagem no que diz respeito à temperatura e ao teor de oxigénio no arejamento

Paralelamente à aplicação do modelo cinético sequencial a todos os ensaios, foi também aplicado o modelo de cinética em paralelo (Secção 6.4), no entanto este revelou sempre um mau ajuste aos resultados experimentais da mistura.

Para se poder actuar sobre a compostagem não adianta criar condições que favoreçam a oxidação microbiológica sem primeiro incidir sobre a hidrólise.

## 11 CONCLUSÕES

No final do trabalho apresentado é possível tecer algumas considerações, umas genéricas enquanto que outras mais minuciosas.

A expressão com que apresentámos este trabalho, que a compostagem é “em parte uma ciência, mas principalmente uma arte”, de certo modo ajuda a aceitar o facto de que cada substrato em compostagem é um caso particular, sendo difícil formular e aplicar um mesmo modelo de compostagem para todos os substratos. Os resultados obtidos com a compostagem dos dois substratos de características diferentes, foram de tal forma distintos que nos permite chegar a esta conclusão.

No caso da compostagem do substrato misto de mistura de farinha, a aplicação de modelos teóricos baseados na cinética e difusão do oxigénio, não reproduziu os resultados experimentais, concluindo-se que o fenómeno físico não condiciona o processo e portanto o fenómeno limitante é cinético relativamente à matéria orgânica.

O substrato misto pode ser modelizado pela sequência de duas reacções em que a primeira representa a hidrólise e a segunda a compostagem propriamente dita. Este modelo de cinética do substrato consegue reproduzir as tendências de evolução da compostagem no que diz respeito à temperatura e ao teor de oxigénio, localizando os efeitos no mecanismo reaccional.

A primeira reacção da sequência, a reacção de hidrólise, revela-se predominante no sentido de ser a mais lenta, ao mesmo tempo que se manifesta ser pouco dependente da temperatura e independente do oxigénio.

Assim, é sobre a hidrólise que se deve actuar no sentido de acelerar o processo de compostagem (por exemplo através da adição de enzimas hidrolíticas), só depois é que a optimização das condições da degradação microbiológica (temperatura, oxigénio) pode resultar plenamente.

Como trabalho futuro, será de todo o interesse experimentar compostar, em condições igualmente controladas, outros substratos, para saber até que ponto é que o mecanismo

cinético sequencial pode ser generalizado, juntamente com as tendências de evolução, no que diz respeito aos parâmetros temperatura e oxigénio.

Outros aspectos necessitam ser abordados no futuro, para ajudar a esclarecer questões que foram surgindo no decorrer do trabalho.

Usualmente a velocidade reaccional é determinada em termos de massa, mas do ponto de vista microbiológico esse parâmetro tem um significado ambíguo, pois consoante o número de microorganismos viáveis e activos, a velocidade reaccional específica (por unidade celular) pode ser diferente. Assim, a determinação da actividade microbiológica é um parâmetro importante a determinar em futuros trabalhos.

A espessura de biofilme microbiológico e a biodegradabilidade do substrato, são características do processo cujo conhecimento se revelou necessário no decorrer do trabalho, tendo-se recorrido às fontes bibliográficas devido à ausência de dados experimentais. No entanto a determinação experimental destes parâmetros pode permitir um conhecimento mais fundamentado do processo.



**BIBLIOGRAFIA**

- ALONSO, C., SUIDAN, M. AND KIM, B.R. (1996). "Dynamical mathematical model for the biodegradation of VOCs in a biofilter; biomass accumulation study". **WEFTEC'96-69<sup>th</sup> Annual Conference**, Dallas, TX.
- ASHBOLT, N.; LINE, M. (1982) "A Bench-Scale System to Study the Composting of Organic Wastes", **J. Envir. Quality**, 11 (3) pp. 405-408.
- BACH, P., SHODA, M.; KUBOTA, H. (1984) "Rate of Composting of Dewatered Sewage Sludge in Continuously Mixed Isothermal Reactor", **J. Ferment. Technol.**, 62 (3) pp. 285-292.
- BACH, P., SHODA, M.; KUBOTA, H. (1985). "Composting Reaction Rate of Sewage Sludge in an Autothermal Packed Bed Reactor", **J. Ferment. Technol.** 63 (3) pp. 271-278.
- BACH, P.D., K. NAKASAKI, M. SHODA AND H. KUBOTA, (1987). "Thermal balance in composting operations." **J. Ferment. Technol.**, 65 (2) pp. 199-209.
- BALL, L. (1997). **Composting**, Smith and Hawken, Pub. Workman.
- BAILEY, J.; OLLIS, D. (1977). **Biochemical Engineering Fundamentals**, McGraw-hill.
- BARI, Q. H. ET AL., (2000). "Kinetic analysis of forced aeration composting – I. Reaction rates and temperature", **Waste Manage Res.**, 18, pp 303-312.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. ; 1986. **"Food Chemistry"**
- BERTOLDI, M.; VALLINI, G.; PERA, A. (1983) "The Biology of Composting: A Review", **Waste Management and Research** (1) pp. 157-176.
- BIDLINGMAIER, W. (1985) "The Treatment of Sewage Sludge under Aerobic-Thermophilic Conditions", **Comm. Eur. Communities**, (Rep.) EUR 9646, pp. 206-22.
- BIRD, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. (1960). **"Transport phenomena"**. Wiley.
- BISCHOFF, K.B. (1961). **Chem. Eng. Sci.**, (16), 131.
- BISCHOFF, K.B. (1962). **Chem. Eng. Sci.**, (17), 245.
- BISHOP, P.; GODFREY, C. (1983) "Nitrogen Transformations During Sludge Composting", **Biocycle**, 24, (7) pp. 34-39.
- BISHOP, P.L., T.C. ZHANG AND Y.C. FU, (1995). "Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass transport on biodegradation processes." **Wat. Sci. Tech.**, 31 (1) pp. 143-152.
- CHANYASAK, V.; T. YOSHIDA; H. KUBOTA; (1980). "Chemical components in gel chromatographic fractionation of water extract from sewage sludge compost", **J. Ferment. Technol.**, 58 (6) pp. 533-539.

- CHEFETZ, B. et al.; (1996). "Chemical and Biological Characterization of Organic Matter During Composting of Municipal Solid Waste", **J. Environ.Qual.**, 25 (4) pp.776-785.
- DANCKWERTS, P.V. (1953). **Chem. Eng. Sci.**, 2, 1.
- DAS, K.C. AND H.M. KEENER, (1995). "Process control based on dynamic properties in composting: moisture and compaction considerations.", in **The Science of Composting**, eds M. Bertoldi et al, pp. 116-125.
- DOELLE, H. (1981) "Basic Metabolic Processes", in **Biotechnology**, (Rehm and Reed, Ed.s), VCH, pp. 1.113-1.210.
- DWIDEVI, P.N. AND UPADHYAY, S.N.(1977). **Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.**, 16, 157.
- FINGER, S.M., R.T. HATCH AND T.M. REGAN, (1976). "Aerobic microbial growth in semisolid matrices: heat and mass transfer limitation." **Biotechnology and Bioengineering**, Vol.XVIII, 1193-1218.
- FINSTEIN, M.; CIRELLO, J.; SULER, D. (1980) "Microbial ecosystems responsible for anaerobic digestion and composting", **J. Water Pol. Cont. Fed.** 52 (11) pp. 2675-2685.
- FINSTEIN, M. ET ALL. (1983) "Composting ecosystem management for waste treatment", **Bio/Technology**, 1 (4), p. 347-353.
- FINSTEIN, M.; MILLER, F.; STROM, P. (1986) "Waste Treatmment Composting as a Controlled System", in **Biotechnology**, (W. Schonborn, Ed.), VCH, pp. 8.363-8398.
- FOGLER, H.S. (1999). **"Elements of chemical reaction engineering"**. Prentice-Hall.
- FROMENT, G.F. AND BISCHOFF, K.B (1990). **"Chemical reactor analysis and design"**. Wiley.
- FROST, D. I.; B. L. TOTH; H. A. J. HOITINK; (1992). "Compost stability", **BioCycle**, 33 (11) pp.62-66.
- GARCIA, C. et al.; (1991). "Humic substances in composted sewage sludge", **Waste Management & Research**, Vol.9, pp.189-194.
- GOLUEKE, C.; CARD, B.; MCGAUHEY, P. (1953) "A Critical Evaluation of Inoculums in Composting" **Applied Microbiology**, 2 (1) pp. 45-53.
- GOLUEKE, C. (1977) "Biological Processing: Composting and Hydrolysis", in **Handbook of Solid Waste Management**, (D. Wilson Ed.), VNR, pp. 197-225.
- GOLUEKE, C.; DIAZ, L. (1987) "Composting and the Limiting Factor Principle" **Biocycle**, 28 (4) pp. 22-25.
- GOLUEKE, C.; DIAZ, L. (1989) "Quality Control and Waste Management" **Biocycle**, 30 (7) pp.

65-67.

- GOMES, A. P. D., (1990). "**Compostagem de lamas celulósicas**", Relatório de síntese elaborado para prestação de Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Departamento de Ambiente e Ordenamento , Universidade de Aveiro.
- GOMES, A. P.; F. J. M. PEREIRA E A. M. LUÍS, (1992). "Compostagem de lamas celulósicas. Efeito da temperatura", **Actas da III CNQA** (Aveiro), pp.747-757.
- GOMES, A. P.; F. J. M. PEREIRA E A. P. PASCOAL, (1999). "Cálculo da difusividade gasosa em compostagem", **Actas da 6ª CNQA** (Lisboa), vol.3, pp.427-432.
- GONZALEZ-VILA, F. J.; F. MARTIN; (1985). "Chemical structural characteristics of humic acids extracted from composted municipal refuse", **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Vol.14, pp.267-278.
- HAMELERS, H.V.M., (1993). "Theoretical model of composting kinetics." In: **Science and Engineering of Composting**, Eds. H.A.J. Hoitink and H.M. Keener, Renaissance Publications, Worthington, Ohio, pp. 36-58.
- HAUG, R. (1980) "**Compost Engineering Principles and Practice**", Ann Arbor Science.
- HAUG, R. (1986) "Composting Process Design Criteria" Part III - Aeration, **Biocycle** 2\* (10) pp. 53-57.
- HAUG, R.T. AND ELLSWORTH, F.W. (1991). "Measuring biodegradability in composting substrates", **BioCycle**, 23 (2).
- HAUG, R.T. (1993). "**The practical handbook of compost engineering**". Lewis.
- HE, XIN-TAO; S.TRAINA; T. LOGAN (1992) "Chemical properties of municipal solid waste composts", **J. Environ. Qual.**, 21, pp.318-329.
- HINDLE, P; AND F. MCDUGAL (1997). "The value of biological treatment" in **Organic Recovery & Biological Treatment**, Eds. E. I. Stentiford, International Conference, Harrogate, UK, pp.11-17.
- INBAR, Y.; Y. HADAR; Y. CHEN; (1993). "Recycling of cattle manure: the composting process and characterization of maturity", **J Environ. Qual.**, 22 (4) pp.857-863.
- JIMÉNEZ, E. I.; V. P. GARCIA; (1992). "Composting of domestic refuse and sewage sludge. II. Evolution of carbon and some "humification indexes", **Resources, Conservation and Recycling**, 6, pp.243-257.
- JODICE, R.; (1989). "Parametri chimici e biologici per la valutazione della qualità del compost" in: **Compost-Production Quality and Use**, Internacional Symposium, pp.363-384.
- KAISER, J., (1996). "Modelling composting as a microbial ecosystem: a simulation approach." **Ecological Modelling**, 91, pp.25-37.

- KARGI, F. AND PARK, J.K. (1982). "Optimal biofilm thickness for FB biofilm reactors". **J. Chem. Techn. Biotechn.**, 32, 744-748.
- KATAYAMA, A. et al.; (1986). "Application of gel chromatography to monitor the decomposition process of sewage sludge in soil", **Soil Sci. Plant Nutr.**, 32 (2) pp.211-222.
- KATAYAMA, A. et al.; (1987). "Stabilization process of sewage sludge compost in soil". **Soil Sci. Plant Nutr.**, 33 (1) pp.123-135.
- KEENER, H.M., C. MARUGG, R.C. HANSEN AND H.A.J.HOITINK, (1993). "Optimizing the efficiency of the composting process." In: **Science and Engineering of Composting**, Eds. H.A.J. Hoitink and H.M. Keener, Renaissance Publications, Worthington, Ohio, 36-58.
- KRATOCHVILOVA, A. (1981). "Characteristics of Industrial Microorganisms", in **Biotechnolog** (Rehm and Reed, Ed.s), VCH, pp. 1.4-1.71.
- KREYSZIG, E. (1970). **"Introductory Mathematical Statistics – Principles and Methods"**. Wiley.
- KUBOTA, H.; K. NAKASAKI, (1991). "Accelerated thermophilic composting of garbage", **BioCycle**, 32 (6) pp.66-68.
- KUTER, G. A.; H. A. HOITINK AND L. A. ROSSMAN (1985). "Effects of aeration and temperature on composting of municipal sludge in a full-scale vessel system", **J. Wat. Poll. Contr. Fed.**, 57 (4) pp. 309-315.
- LASARIDI, K. E.; Ed I. Stentiford; (1997). "Respirometric techniques for MSW compost stability evaluation: a comparative study", in: E. I. Stentiford (ed.) **Organic Recovery & Biological Treatment**, pp.303-310.
- LASARIDI, K. E.; ED I. STENTIFORD; (1998). "A simple respirometric technique for assessing compost stability", **Wat. Res.**, 32 (12) pp.3717-3723.
- LEISINGER, T., BRUNNER, W. (1986). "Poorly Degradable Substances", in: **Biotechnology**, (W.Schonborn, Ed.) VCH, pp. 8.475-8.513.
- LEVENSPIEL, O. (1979). **The Reactor Omnibook**, O.S.U., Book Stores Inc.
- LEVENSPIEL, O. (1999). **"Chemical reaction engineering"**. Wiley.
- LJUNGDAHL, L. G. AND ERIKSSON, K.; (1985). **"Ecology of microbial cellulose degradation" in Advances in Microbial Ecology** vol.8. Ed. K.C. Marshall.
- MANSER, A. G. R.; A. A. KEELING; (1996). **"Processing and Recycling Municipal Waste – Practical Handbook"**. LEWIS.
- MARTIN, ALEXANDER; (1961). **"Introduction to Soil microbiology"** 2<sup>nd</sup> ed.
- MATOS, M. A. (1995). **"Formação e redução de NOx na combustão de coque em leito**

- fluidizado**", Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de doutor no ramo de Ciências Aplicadas ao Ambiente
- MATTHUR, R. et al (1986), "Accelerated Compost and Improved Yields" **Biocycle**, 27 (2) pp. 42-44.
- MCKINLEY, V.; VESTAL, J.; ERALP. A. (1985.a). "Microbial Activity in Composting", Part I, **Biocycle**, 26 (9) pp. 39-43.
- MCKINLEY, V.; VESTAL, J.; ERALP. A. (1985.b). "Microbial Activity in Composting", PART II, **Biocycle**, 26 (10) pp.47-50.
- MILLER, F. (1991). "Biodegradation of solid wastes by composting", in A. M. Martin (ed.) **Biological Degradation of Wastes**, pp 1-29, ELSEVIER SCIENCE Publ. .
- MOREL, J. L. et al.; (1985). "Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost", in: J. K. R. Gasser (ed.) **Composting fo Agricultural and other Wastes**, pp.56-72.
- NAKASAKI, K. et al (1985.a). "Change in Microbial Numbers during Termophilic Composting of Sewage Sludge With Reference to CO<sub>2</sub> Evolution rate", **Applied and Environmental Microbiology**, 49 (1) pp.37-41. 52
- NAKASAKI, K. et al (1985.b). "Characteristics of Mesophilic Bacteria Isolated during Composting of Sewage Sludge", **Applied and Environmental Microbiology**, 49 (1) pp. 42-45.
- NAKASAKI, K. et al (1985.c). "Effect of Seeding during Thermophilic Composting of Sewage Sludge", **Applied and Environmental Microbiology**, 49, (3) pp. 724-726.
- NAKASAKI, K. et al (1985.d). "Effect of Temperature on Composting of Sewage Sludge", **Applied and Environmental Microbiology**, 50 (6) pp. 1526-1530.
- NAKASAKI, K. et al (1985.e). "Comparison of Composting of Two Sewage Sludges", **J. Ferment. Technol.**, 63 (6) pp. 537-543.
- NAKASAKI, K.; SHODA, M.; KUBOTA, H. (1986). "Effects of a Bulking Agent on the Reaction Rate of Thermophilic Sewage Sludge Composting", **J. Ferment. Technol.**, 64 (6) pp. 539-544.
- NAKASAKI, K., J. KATO, T. ARIYAMA AND H. KUBOTA, (1987). "A new composting model and assessment of optimum operation for effective drying of composting material." **J. Ferment. Technol.**, 65 (4) 441-447.
- NAKASAKI, K.; SHODA, M.; KUBOTA, H. (1987). "Oxygen Diffusion and Microbial Activity in the Composting of Dehydrated Sewage Sludge Cakes", **J. Ferment. Technol.**, 65 (1) pp. 43-48.
- NAKASAKI, K.; AKIYAMA, T. (1988). "Effects of Seeding on Thermophilic Composting of Household Organic Waste", **J. Ferment. Technol.**, 66 (1) pp. 37-42.

- NAKASAKI, K., H. YAGUCHI, Y. SASAKI AND H. KUBOTA, (1990). "Effects of oxygen concentration on composting of garbage." **Journal of Fermentation and Biodegradation**, 70 (6) pp. 431-433.
- NAKASAKI, K., A. WATANABE AND H. KUBOTA, (1992). "Effects of oxygen concentration on composting organics." **BioCycle**, 32 (6) pp. 52-54.
- NAKASAKI, K. ET AL., (1993). "Effects of pH control on composting of garbage", **Waste Management & Research**, 11, pp.117-125.
- NOBILI, M. and F. PETRUSSI; (1988). "Humification index (HI) as Evaluation of the Stabilization Degree during Composting", **J. Ferment. Technol.**, 66 (5) pp. 577-583.
- NOBILI, M.; C. CIAVATTA; P. SEQUI; (1989). "La valutazione del grado di maturazione della sostanza organica del compost mediante la determinazione di parametri dell'umificazione per elettrofocalizzazione" in: **Compost-Production Quality and Use**, International Symposium, pp.328-342.
- ORLOV, D. S.; (1995). "**Humic substances of soils and general theory of humification**"
- PAGENKOPF, G. K. (1978). "**Introduction to natural water chemistry**" Marcel Dekker, Inc.
- PEREIRA, F.; VALENTE, C.; VAZ, A.; MATOS, E. AND GUEDES, L. (1989). "Pulp mill sludge composting", in **Biomass for Energy and Industry**, (G. Grassi et al., Ed.s), Elsevier, pp.2.368-2.372.
- PERRY, R.H. AND CHILTON, C.H. (1973). "**Chemical Engineer's Handbook**". McGraw-Hill.
- ROBINSON, JENNIFER K.; 1990. "Lignin, land plants and fungi: Biological evolution affecting Phanerozoic oxygen balance". **Geology**, 15 pp. 607-610
- ROLETTO, E.; P. OTTINO; (1984). "Analytical characterization of humic substances from composted lignocellulosic residues". **Agricultural Wastes**, Vol.11, pp.181-195.
- SATTERFIELD, C.N. (1970). "**Mass transfer in heterogeneous catalysis**". MIT Press, Mass., CA.
- SCHULZE, K. (1962). "Continuous Thermophilic Composting", **Applied Microbiology**, 10 (2) pp. 108-122.
- SHERWOOD, T.K., PIGFORD, R.L. AND WILKE, C.R. (1975). "**Mass transfer**". McGraw-Hill.
- SIKORA, L.; RAMIREZ, M.; TROESCHEL, T. (1983). "Laboratory Composter for Simulation Studies", **J. Envir. Quality** (2) pp. 219-225. p42
- SINGLEY, M.; HIGGINS, A.; FRUMKIN-ROSENGANS, M. (1982) **Sludge Composting and Utilization**
- SILVEIRA, A. I. E. (1997). "**Contribuição para o desenvolvimento de modelo cinético de**

- compostagem**". Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- SMITH, P.G.; P. COACKLEY, (1984). "Diffusivity, tortuosity and pore structure of activated sludge", **Water Res.**, 18 (1) pp. 117-122.
- SPSS SCIENCE (2000). "**Automated curve fitting and equation discovery:TableCurve 2D, v5.0**". SPSS Science, Chicago, IL.
- STENTIFORD, E. et al (1985.a). "Sanitisation Potencial of Composting for Sewage Sludge and Refuse" in: **Advances in Water Engineering**, (T. Tebbutt, Ed.), Elsevier, pp. 1-10.
- STENTIFORD, E.; MARA, D.; TAYLOR, P. (1985.b). "Forced Aeration Co-composting of Domestic Refuse and Sewage Sludge in Static Piles", in **Composting of Agricultural and Other Wastes**, (G. Grassler), Elsevier, pp. 42-55.
- STROM, P. (1985.a). "Effect of Temperature on Bacterial Species Diversity in Thermophilic Solid-Waste Composting", **Applied and Environmental Microbiology**, 50 (4) pp. 899-905.
- STROM, P. (1985.b). "Identification of Thermophilic Bacteria in Solid-Waste Composting", **Applied and Environmental Microbiology**, 50 (4) pp. 906-913.
- SUGAHARA, K.; A. INOKO; (1981). "Composition analysis of humus and characterization of humic acid obtained from city refuse compost" **Soil Sci. Plant Nutr.**, 27 (2) pp.213-224.
- SULER, D.; M. FINSTEIN; (1977). "Effect of temperature. Aeration, and moisture no CO<sub>2</sub> formation in bench-scale, continuously thermophilic composting of solid waste", **Applied and Environmental Microbiology**, 33 (2) pp.345-350.
- Tang, Hsiu-Um, Shyh-Jye Hwang, Sz-Chwun Hwang. (1986). "Waste gas treatment in Biofilters". **Journal of the Air & Management Association**, Vol. 46, pp. 349-354.
- THOENES, D. AND KRAMERS, H.(1958). **Chem. Eng. Sci.**, 8, 271.
- TREYBAL, (1981). "**Mass transfer operations**". McGraw-Hill.
- TSENG, D. Y. ET ALL. (1995). "Characterization of a bench-scale system for studying the biodegradation of organic solid wastes", **Biotechnol. Prog.**, 11, pp. 443-451.
- VEEKEN, A.; et al.; (2000). "Caracterization of NaOH - extracted humic acids during composting of a biowaste". **Bioresource Technology**, 72, 33-41.
- WAKSMAN, S. A. and CORDON, T. C., (1939). "Thermophilic decomposition of plant residues in composts by pure and mixed cultures of microorganisms". **Soil Science**, A7, 217-225
- WEHNER, J.J. AND WILHELM, R.H.(1956). **Chem. Eng. Sci.**, (6), 89.

- WHANG, DONGS.; G. F. MEENAGHAN. (1980). " Kinetic Model of Composting Process." ***Compost Science/Land Utilization***, May/ June. 1980. P. 44-46.
- WILEY, J.S. (1957). "Progress report on high-rate composting studies", ***Proc. Ind. Waste Conf. Purdue Univ. Ext. Ser.***, 89, 596.
- YOSHIDA, T.; H. KUBOTA; (1979). "Gel chromatography of water extract from compost". ***J. Ferment. Technol.***, 57 (6) pp.582-584.
- ZHANG, T. C.; P. L. BISHOP, (1994). "Density, porosity, and pore structure of biofilms", ***Wat. Res.*** 28, (11), pp. 2267-2277.
- ZUCCONI, F.; A. PERA; M. FORTE; M. BERTOLDI; (1981). "Evaluating toxicity of immature compost", ***BioCycle***, 22 (2) pp.54-57.
- ZUCCONI F.; BERTOLDI, M. (1987). "Composting Specifications for the Production and Characterization of Compost from Municipal Solid Waste", in: "***Compost: Production, Quality and Use***", (Bertoldi et al, Ed.), Elsevier, pp. 30



## NOMENCLATURA

Para facilitar a análise dimensional das equações é útil usar os seguintes índices nas unidades:  $r$  = reactor,  $f$  = fluido,  $p$  = partícula,  $b$  = biofilme.

Símbolo	Grandeza	Unidades
$a_v$	Área da partícula (externa)/volume de leito fixo <sup>(1)</sup>	$m^2_p/m^3_r$
$C$	Concentração molar de oxigénio	$mole/m^3_f$
$C_{diss}$	Concentração molar de oxigénio dissolvido (água, biofilme)	$mole/m^3_f$
$C_g$	Concentração molar de oxigénio na fase gasosa "bulk"	$mole/m^3_f$
$C_L$ ou $C_{saída}$	Concentração molar de oxigénio à saída do reactor	$mole/m^3_f$
$C_o$ ou $C_{entrada}$	Concentração molar de oxigénio à entrada do reactor	$mole/m^3_f$
$C_S$ ou $C_{superf}$	Concentração molar de oxigénio da fase gasosa na superfície da partícula	$mole/m^3_f$
$D$	Coeficiente de difusão equimolecular de oxigénio	$m^2_f/s$
$D_a$	Coeficiente de dispersão (axial) na fase gasosa do reactor	$m^2_f/s$
$D_{e,b}; D_{e,f}$	Coeficiente de difusão molecular efectivo de oxigénio: no interior dum biofilme; no interior duma partícula	$m^3_f/m_p s$
$d_o; d_n$	Diâmetros de partícula: inicial; final	$m$
$d_p$	Diâmetro da partícula <sup>(2)</sup>	$m_p$
$F$	Caudal molar de oxigénio	$mole/s$
$f_{SV,o}$	Fracção de sólidos voláteis no início do processo	$kg_{SV} / kg_{SST}$
$G$	Velocidade de formação dum componente do sistema reaccional, referida ao volume de reactor	$mole/m^3_r$
$H$	Constante de Henry <sup>(3)</sup>	$N.m/mole$
$H(T)$	Coeficiente da lei de Henry, corrigido para o efeito da temperatura <sup>(3)</sup>	-
$J$	Fluxo molar do fluido por difusão molecular (relativo à velocidade molar média)	$mole/m^2 s$
$jd$	Factor de Colburn (transferência de massa)	-
$k'_1; k'_2$	Constante cinética verdadeira da reacção gás/sólido (ordem 1; ordem 0) <sup>(4)</sup>	$mole/s.m^3_b$
$k_1; k_2$	Constante cinética aparente da reacção gás/sólido (ordem 1; ordem 0) <sup>(4)</sup>	$mole/s.m^3_p$
$K_g$	Coeficiente de transferência de massa em fase gasosa (baseado nas concentrações molares) <sup>(5)</sup>	$m^3_f/m^2_p s$

$L$	Comprimento do reactor cilíndrico axial	$m_r$
$m_s$	Massa de sólidos secos totais (SV+cinza) <sup>(6)</sup> ; massa de gases de compostagem	$Kg$
$N$	Fluxo molar gasoso de oxigénio (relativo à partícula) <sup>(5)</sup>	$mole/m_p^2 s$
$N_D$	Número de dispersão dum vaso reaccional ( $D_a / uL$ ) <sup>(7)</sup>	-
$Pe_a ; Pe_r$	Número de Peclet do reactor: axial ( $u d_p / D_a$ ); radial ( $u d_p / D_r$ ) <sup>(7)</sup>	-
$r_{obs}$	Velocidade instantânea (média) dum processo (cinético ou difusivo) no interior do rector	$mole/s$
$R_A$ ou $r_p$	Velocidade de reacção (formação) intrapartícula	$mole/s.m_p^3$
$r_{bio}$	Velocidade de reacção (formação) intrabiofilme	$mole/s.m_b^3$
$r_c$	Raio da zona anóxica numa partícula reaccional	$m$
$R_e ; R_i$	Raio do leito fixo cilíndrico de partículas: externo; interno	$m$
$Re$	Número de Reynolds ( $u d_p / \nu$ )	-
$R_o$	Raio (inicial) numa partícula	$m$
$S ; S'$	Área de secção recta relativamente ao escoamento: livre; intersticial	$m^2$
$Sc$	Número de Schmidt ( $\nu / D$ )	-
$Sh$	Número de Sherwood ( $K_g d_p / D$ )	-
$t$	Tempo	$s$
$T ; T_o$	Temperatura: dentro do reactor; na alimentação (ar ambiente)	$K$
$u ; \hat{u} ; u_o$	Velocidade linear; velocidade linear média na secção recta de escoamento; velocidade linear fictícia calculada com base em $\nu_o$ (são superficiais, ou seja, referidas à secção desimpedida) <sup>(8)</sup>	$m_r/s$
$u_i ; u_e$	Velocidade linear radial: à entrada do reactor; à saída	$m_r/s$
$X_{O_2} ; X_{obs} ; X_{SVb}$	Grau de conversão: de oxigénio gasoso; observado; de sólidos voláteis biodegradáveis	$Kg/Kg$
$y_o$	Fracção molar de oxigénio na alimentação do reactor	-
$Z$	Distância axial no reactor cilíndrico	$m_r$
$\nu ; \nu_o$	Caudal volumétrico dentro do reactor; caudal volumétrico de alimentação do reactor referido às condições de pressão e temperatura daquela (geralmente 1 atmosfera, e temperatura do ar ambiente $T_o$ ) <sup>(9)</sup>	$m^3/s$

***Símbolos:***

<b><math>\epsilon</math></b>	Porosidade dum leito fixo [volume de vazios (fluido)/volume de reactor] <sup>(6)</sup>	$m^3_f / m^3_r$
<b><math>\mu</math></b>	Viscosidade dinâmica	$kg/m\ s$ (ou $Pa\ s$ )
<b><math>\rho; \rho_s</math></b>	Densidade dum gás; densidade aparente duma partícula sólida (SV+cinza) <sup>(6)</sup>	$kg_{sst} / m^3_p$
<b><math>\rho_b</math></b>	Densidade aparente dum leito fixo <sup>(6)</sup>	$kg_{sst} / m^3_{leito}$
<b><math>\nu</math></b>	Viscosidade cinemática ( $\mu / \rho$ )	$m^2 / s$
<b><math>\gamma</math></b>	Estequiometria: $kg_{SV} (degradados) / kg_{OXIGENIO} (consumido)$	-
<b><math>\tau</math></b>	Tempo de processamento, calculado nas condições de pressão e temperatura ( $T_o$ ) da alimentação do reactor (ar ambiente atmosférico) ( $V_R / \rho_o$ , ou $L/u_o$ )	$s$
<b><math>\nabla</math></b>	Operador vectorial <i>nabla</i>	$m^{-1}$
<b><math>\nabla^2</math></b>	Operador escalar Laplaciano	$m^{-2}$
<b><math>\nabla \cdot \vec{V}</math></b>	Produto vectorial interno	
<b><math>\nabla \cdot E</math></b>	Divergência do escalar E	
<b><math>\eta</math></b>	Factor de eficiência duma partícula reactiva <sup>(10)</sup>	-
<b><math>\lambda</math></b>	Raio adimensional (zona anóxica) <sup>(11)</sup> ; biodegradabilidade	-
<b><math>\delta</math></b>	Espessura do biofilme <sup>(12)</sup>	$m$
<b><math>Th</math></b>	Módulo de Thiele (esfera de raio $R_o$ ; ordem 1) <sup>(13)</sup>	-
<b><math>Th^*</math></b>	Módulo de Thiele modificado (esfera de raio $R_o$ ; ordem 1) <sup>(14)</sup>	-
<b><math>Th^{**}</math></b>	Módulo de Thiele modificado (biofilme de espessura $\delta$ ; ordem 1) <sup>(15)</sup>	-

## NOTAS:

(1)

$$a_v = 6(1 - \epsilon)/d_p = A_p/V_R$$

(2)

É o diâmetro duma esfera com igual volume da partícula

(3)

$$H(T) = RT/H$$

(4)

$$k_1 = k'_1 (1 - \theta^3) \quad ; \quad k_2 = k'_2 (1 - \theta^3)$$

(5)

$$N = K_g (C_{gas} - C_{superf})$$

(6)

$$m_s = \theta_b V_R = \theta_s (1 - \epsilon) V_R$$

(7)

$$N_D = D_a/uL = (1/Pe_a)(d_p/L)$$

(8)

A velocidade intersticial num leito fixo será:  $u_i = u/\epsilon$ ;  $u_o = v_o/S$  (em que  $S$  é a área (desimpedida) da secção recta de escoamento)

(9)

$$F_o = 1,2182 \cdot 10^4 v_o y_o/T_o$$

$$\text{ou: } F_o = v C_{entrada}$$

$$\text{ou: } F_o = v_o (T/T_o) C_{entrada}$$

$$\text{com: } v = u S = (u/\epsilon) S'$$

(10)

$$\theta = \frac{\theta r_{p,obs}}{\theta r_p(c)_{C=C_s}}$$

(11)

$$\theta = r_c/R_o$$

(12)

$$\theta = R_o - r_c = R_o (1 - \theta)$$

(13)

$$\theta = \frac{R_o}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_{e,f}}}$$

(14)

$$\theta = \frac{R_o}{3} \sqrt{\frac{k_1 H(T)}{D_{e,f}}}$$

(15)

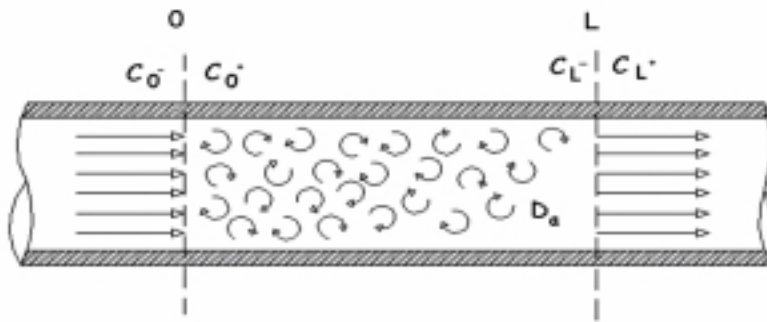
$$\theta = \frac{R_o}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_{e,f}}} = \frac{R_o}{3} (1 - \theta) \sqrt{\frac{k'_1}{D_{e,f}}}$$

## ANEXO A

### Condições fronteiras de Danckwerts (reactores axial e radial)

#### A.1 – Reactor axial

As “condições de Danckwerts correspondentes a “vaso fechado” num reactor de escoamento axial (ver Figura A.1) são obtidas como se segue:



**Figura A.1** – Esquema exemplificativo de um vaso fechado

a) Entrada: só há dispersão dentro do vaso logo, a continuidade do fluxo escreve-se:

$$u \cdot C_0^- = u \cdot C_0^+ - D_a \left( \frac{dC^+}{dz} \right)_{z=0} \quad \dots (A.1)$$

em que  $C_0^- = C_{entrada}$ . Rearranjando e resolvendo em ordem a  $C_0^+$ :

$$-N_D \left( \frac{dC_0^+}{dz} \right)_0 = \frac{C_{entrada} - C_0^+}{L} \quad \dots (A.2)$$

Adimensionalizando através das mudanças de variável:

$$C^* = \frac{C_0^+}{C_{ent}} \quad ; \quad z^* = \frac{z}{L}$$

vem:

$$N_D \left( \frac{dC^*}{dz} \right)_0 + C^* = 1 \quad \dots (A.3)$$

b) Saída: Só há dispersão do dado interior do reactor, logo não há transporte dispersivo em  $z = L^+$ , o que significa que :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_L^- = C_{saída} \end{array} \right. \quad \dots (A.4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_L^-}{dz} = 0 \end{array} \right. \quad \dots (A.5)$$

e adimensionalizando:

$$\frac{dC_L^-}{dz} = \frac{C_{saída}}{L} \left( \frac{dC_L^-}{dz} \right)^* = 0 \quad \dots (A.6)$$

Estas condições fronteira foram usadas também por Bischoff (1961) e Wehner and Wilhelm (1956) e têm sido objecto de bastante controvérsia (Froment and Bischoff, 1990). Contudo, as “condições de Danckwerts” são geralmente aceites para pequenas intensidades de dispersão.

## A.2 Reactor radial

Considerando um vaso fechado, ver Figura A.1 do Anexo A, tem-se:

1) Em  $R_i$ :

$$u_i^- \cdot C_0^- = u_i^+ C_0 - D_r \left( dC_0^+ / dr \right)_{R_i}$$

donde:

$$-\left( \frac{D_r}{u_i \cdot R_i} \right) \left( \frac{dC_0^+}{dr} \right)_{R_i} = \frac{C_0 - C_0^+}{R_i} \quad \dots (A.7)$$

visto que  $C_0^- = C_0$  (entrada) e  $u_i^- = u_i^+$ .

Adimensionalizando a equação (A.1) através da mudança de variáveis:

$$C^* = C_0^+ / C_0 \quad ; \quad r^* = r / R_e \quad \dots (A.8)$$

a equação (A.1) escreve-se:

$$-\left( \frac{D_r}{u_i \cdot R_i} \right) \cdot \frac{R_i}{R_e} \cdot \left( \frac{dC^*}{dr^*} \right)_{R_i} + C^* = 1 \quad \dots (A.9)$$

e fazendo

$$\frac{R_i}{R_e} = \beta \quad ; \quad D_r / u_i \cdot R_i = N_D \quad \dots (A.10)$$

$$-N_D \cdot \beta \cdot \left. \frac{dC^*}{dr^*} \right|_{R_i} + C^* = 1 \quad \dots (A.11)$$

1) Em  $R_e$ :

$$u_e^- C_L^- - D_r \left( dC_L^- / dr \right)_{R_e} = u_e^+ C_L^+ \quad \dots (A.12)$$

Mas por hipótese:  $C_L^- = C_L^+ = C_L(C_{saída})$  pelo que:

$$\left( \frac{dC_L^-}{dr} \right)_{R_e} = 0 \quad \dots (A.13)$$

ou seja, na forma adimensional

$$C^* = C_L^- / C_0 \quad ; \quad r^* = r / R_e \quad \dots (A.14)$$

$$\left( \frac{dC^*}{dr^*} \right)_{R_e} = 0 \quad \dots (A.15)$$

## ANEXO B

### Cálculo dos coeficientes de transferência de massa ( $K_g$ ) do filme: correlações empíricas

O coeficiente de transferência de massa  $K_g$  é normalmente calculado por meio de correlações empíricas envolvendo três grupos adimensionais importantes:

a. N.º de Reynolds da partícula:

$$Re = \frac{u \cdot \rho \cdot d_p}{\mu} = \frac{u \cdot d_p}{\nu}$$

$$Re = \frac{\text{transporte de momento linear total (efeito das forças de inércia)}}{\text{transporte de momento linear molecular (efeito da viscosidade)}}$$

b. N.º de Schmidt:

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

$$Sc = \frac{\text{transferência de momento linear total (efeito da viscosidade)}}{\text{transporte mássico molecular (efeito difusivo)}}$$

c. N.º de Sherwood:

$$Sh = \frac{K_g \cdot d_p}{D}$$

$$Sh = \frac{\text{transferência de massa total (efeito convectivo)}}{\text{transporte mássico molecular (efeito difusivo)}}$$

As correlações envolvem geralmente uma relação:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad \dots (B.1)$$

ou uma do tipo:

$$j_D = f(Re) \quad \dots (B.2)$$

em que, por definição:

$$j_D = \frac{K_g}{u} \cdot (Sc)^{2/3} = \frac{Sh}{Re \cdot (Sc)^{1/3}} \quad \dots (B.3)$$



Nestas equações, todas as grandezas se referem ao fluido, excepto  $d_p$  (diâmetro da partícula). Em todas elas  $u$  é a velocidade linear referida à secção recta de escoamento livre (vaso vazio), também designada por velocidade superficial. As propriedades físicas e de transporte ( $\mu$ ,  $D$ , solubilidade do oxigénio, etc.) necessárias aos cálculos estão resumidas no ANEXO F. A correlação mais antiga para o cálculo de  $K_g$  é devida a Frossling (1938), para uma esfera imersa num fluido infinito parado:

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot (Re)^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad \dots (B.4)$$

Posteriormente foram obtidos valores de  $K_g$  para leitos fixos de partículas, que se resumem a seguir.

#### **Thoenes and Kramers (1958):**

$$Sh' = (Re')^{1/2} \cdot (Sc)^{1/3} \quad \dots (B.5)$$

em que:

$$Sh' = Sh \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad \dots (B.6)$$

$$Re' = Re \cdot \frac{1}{(1 - \varepsilon)} \quad \dots (B.7)$$

válida para:  $0,25 < \varepsilon < 0,5$ ,  $40 < Re < 4000$  e  $1 < Sc < 4000$  ( $\varepsilon$  = porosidade do leito)

(Esta correlação é referida em Fogler (1999), pág 709)

Para partículas não esféricas, o diâmetro equivalente é calculado por:

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_p}{\pi}} \quad (V_p = \text{volume da partícula})$$

#### **Dwidevi and Upadhyay (1977):**

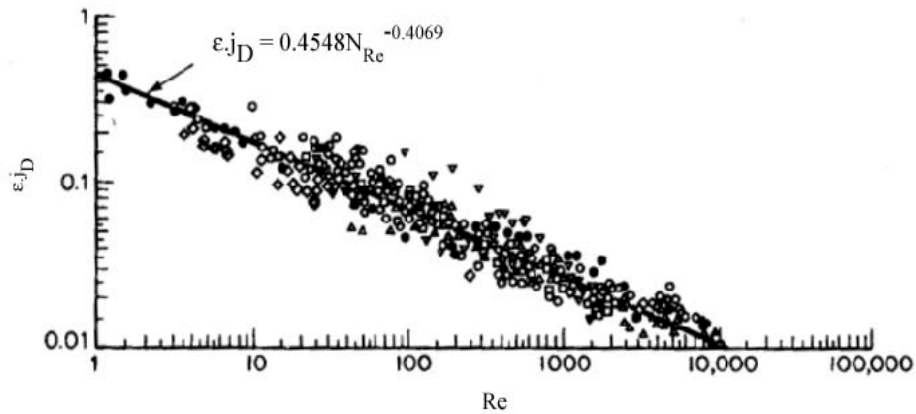
$$\varepsilon \cdot j_D = \frac{0,765}{(Re)^{0,82}} + \frac{0,365}{(Re)^{0,386}} \quad \dots (B.8)$$

válida para:  $Re > 10$  (gases) e  $Re > 0,01$  (líquidos).

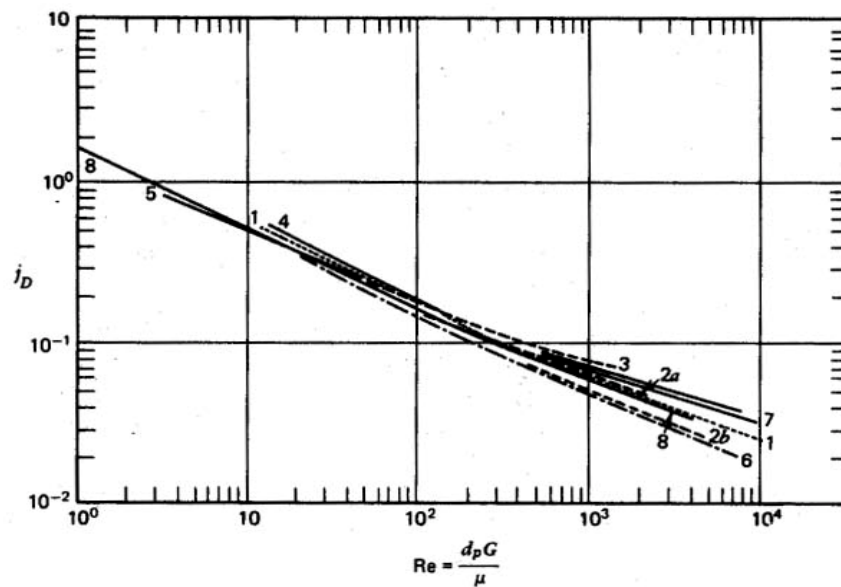
Os gráficos desta correlação podem ser vistos em Fogler (1999), pág.711; ver Figura B.1 abaixo.

Para partículas não esféricas, o diâmetro equivalente  $d_p$  é calculado por:

$$d_p = \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (A_p = \text{área externa da partícula})$$



**Figura B.1** – Correlação da transferência de massa para leitos fixos. (Dwivedi and Upadhyay, 1977)



**Figura B.2** – Transferência de massa entre um fluido e um leito fixo de partículas (esferas;  $\varepsilon = 0,37$ ). (Froment and Bischoff, 1990, pág.129)

Outras correlações são referidas em Froment and Bischoff (1990), pág.128:

$$j_D = 1,66 \cdot \text{Re}^{-0,51} \quad (\text{Re} < 190) \quad \dots \text{ (B.9)}$$

$$j_D = 0,983 \cdot \text{Re}^{-0,41} \quad (\text{Re} > 190) \quad \dots \text{ (B.10)}$$

para leitos fixos de esferas com  $\varepsilon = 0,37$ . Os gráficos correspondentes estão representados na Figura B.2.

Finalmente são ainda referidas várias correlações em Treybal (1981), pág.75:

- para  $Sc = 0,6$  e  $90 < Re < 4000$ :

$$j_D = \frac{2,06}{\varepsilon} \cdot (\text{Re})^{-0,575} \quad \dots \text{ (B.11)}$$

- para  $Sc = 0,6$  e  $5000 < Re < 10300$ :

$$j_D = \frac{20,4}{\varepsilon} \cdot (\text{Re})^{-0,815} \quad \dots \text{ (B.12)}$$

- para  $168 < Sc < 70600$  e  $0,0016 < Re < 55$ :

$$j_D = \frac{1,09}{\varepsilon} \cdot (\text{Re})^{-2/3} \quad \dots \text{ (B.13)}$$

- para  $168 < Sc < 70600$  e  $5 < Re < 1500$ :

$$j_D = \frac{0,250}{\varepsilon} \cdot (\text{Re})^{-0,31} \quad \dots \text{ (B.14)}$$

em que para partículas de vários tamanhos, o diâmetro equivalente  $d_p$  é calculado por:

$$d_p = \frac{\sum_i N_i \cdot d_i^3}{\sum_i N_i \cdot d_i^2}$$

## ANEXO C

### Soluções aproximadas do perfil de concentração de oxigénio, $C(z)$

Se na equação (3.5) excluir a componente dispersiva ( $Da \rightarrow 0$ ), então na equação fica:

$$\frac{dC_z}{dz} + \frac{K_g \cdot a_v}{u} \cdot C_z = 0 \quad \dots (C.1)$$

cujas soluções com as condições fronteira

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 0 \\ z = L \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} C_z = C_{ent} \\ C_z = C_{saída} \end{array} \quad \dots (C.2)$$

é:

$$\frac{C_{saída}}{C_{ent}} = e^{-K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0 / T)} \quad \dots (C.4)$$

já referida no texto (equação (3.16)), para escoamento tipo pistão .

Consideremos agora o caso do escoamento com pequenos gradientes de concentração através do reactor, tudo se passa como se tivéssemos mistura perfeita, ou seja:

$$C_z = C_{saída} (= C_{interior}) \quad \dots (C.5)$$

$$\frac{dC_z}{dz} \equiv \frac{\Delta C_z}{\Delta z} = \frac{C_{saída} - C_{ent}}{L - 0} \quad \dots (C.6)$$

Introduzindo as equações (C.5) e (C.6) na equação (C.1):

$$\frac{C_{ent} - C_{saída}}{L} = \frac{K_g \cdot a_v}{u} \cdot C_{saída}$$

e, resolvendo em ordem a  $C_{saída}$ :

$$C_{saída} = C_{ent} \cdot \frac{1}{1 + K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0 / T)} \quad \dots (C.7)$$

que é a equação pretendida.

Uma forma alternativa de chegar a esta equação é partir da equação correspondente para escoamento tipo pistão (sem dispersão), ou seja, equação (3.16):

$$\ln \left( \frac{C_{saída}}{C_{ent}} \right) = -K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0 / T) \quad \dots (C.8)$$

e substituir o logaritmo por uma série:

$$\begin{aligned}
\ln x &= \left( \frac{x-1}{x} \right) \cdot \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{K+1} \cdot \left( \frac{x-1}{x} \right)^K \\
&= \left( \frac{x-1}{x} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{x-1}{x} \right) + \dots \right) \quad \dots \text{ (C.9)}
\end{aligned}$$

Quando  $x \cong 1$  ( $C_{saída} \cong C_{entrada}$ ), podem dispersar-se os termos da série a partir do segundo, como se pode ver por inspecção desses termos que são da ordem de  $(x-1)$ ; assim:

$$\ln x \underset{x \rightarrow 1}{\cong} \frac{x-1}{x}$$

ou seja:

$$\frac{x-1}{x} \cong -K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0 / T)$$

donde

$$x = \frac{1}{1 + K_g \cdot a_v \cdot \tau \cdot (T_0 / T)} = \frac{C_{saída}}{C_{ent}} \quad \dots \text{ (C.10)}$$

que é a equação (3.17), ou equação (C.7), correspondentes a escoamentos com mistura perfeita.

## ANEXO D

### Varição dos parâmetros ao longo do processo de compostagem

No estado pseudo-estacionário temos de dividir o processo global em intervalos de tempo  $\Delta t$ , começando em  $t_0(=0)$ ; no intervalo  $i$  arbitrário interessa calcular as seguintes grandezas:

$$\Delta t_i = t_i - t_{i-1} \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

$$(\Delta m_{\text{oxig}})_i = \text{massa de oxigénio consumida [Kg(O}_2\text{)]}$$

$$(\Delta m_{\text{SV}})_i = \text{massa de SV. degradados [Kg(SV)]}$$

$$(\Delta m_s)_i = \text{massa total de partículas (sólidos secos) desaparecida (SV + cinzas)}$$

$$(\Delta V)_i = \text{volume de partículas}$$

$$(X_{\text{SV}})_i = \text{grau de conversão de SV}$$

$$\Delta d_i = \text{variação de diâmetro das partículas}$$

A massa de oxigénio consumida em  $\Delta t_i$  é:

$$(\Delta m_{\text{oxig}})_i = 0,032 \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i \quad [\text{Kg(O}_2\text{)}] \quad \dots (D.1)$$

em que  $v_i$  é o caudal volumétrico [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] referido à secção livre, e  $\Delta C_i$ :

$$\Delta C_i = C_{\text{entrada}} - C_{\text{saída}} \quad [\text{mole(O}_2\text{)}/\text{m}^3\text{r}] \quad \dots (D.2)$$

a diferença de concentração de oxigénio entre a entrada e saída do reactor. Este valor é medido experimentalmente, mas pode ser previsto por qualquer dos modelos de escoamento adequado (ver por ex. equações (3.11), (3.16) e (3.17)).

Se a estequiometria for

$$\gamma [\text{Kg(SV) degradados} / \text{Kg(O}_2\text{) consumidos}]$$

então a massa de SV degradados em  $\Delta t_i$  será:

$$(\Delta m_{\text{SV}})_i = \gamma \cdot (\Delta m_{\text{oxig}})_i = 0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i \quad \dots (D.3)$$

que equivale precisamente à massa de sólidos totais (*secos*, SV + cinzas) ou de partículas que desapareceu:

$$(\Delta m_s)_i = (\Delta m_{\text{SV}})_i = 0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i \quad \dots (D.4)$$

A variação de volume das partículas (*sólidos totais secos* = SV + cinzas) será:

$$(\Delta V)_i = \frac{(\Delta m_s)_i}{\rho_s} = \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{\rho_s} \quad \dots (D.5)$$

e a respectiva variação relativamente ao início:

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta V)_i}{V_0} &= \frac{(\Delta m_s)_i}{\rho_s \cdot \left( \frac{m_{s,0}}{\rho_s} \right)} = \frac{(\Delta m_s)_i}{m_{s,0}} \\ &= \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{m_{s,0}} \end{aligned} \quad \dots (D.6)$$

A variação do tamanho das partículas está relacionada com aquela variação de volume (ver ANEXO E):

$$\frac{d_i}{d_0} = \sqrt[3]{1 - \frac{(\Delta V)_i}{V_0}} \quad \dots (D.7)$$

$$= \sqrt[3]{1 - \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{m_{s,0}}} \quad \dots (D.8)$$

Finalmente, o grau de conversão de  $SV$  será:

$$(X_{SV})_i = \frac{(\Delta m_{SV})_i}{m_{s,0}} = \frac{0,032 \cdot \gamma \cdot v_i \cdot \Delta C_i \cdot \Delta t_i}{f_{SV,0} \cdot m_{s,0}} \quad \dots (D.9)$$

tendo usado a equação (D.3), sendo  $f_{SV,0}$  a fracção ponderal de  $SV$  no início do processo.

Comparando as equações (D.8) e (D.9) obtém-se a relação:

$$\frac{d_i}{d_0} = \sqrt[3]{1 - f_{SV,0} \cdot (X_{SV})_i} \quad \dots (D.10)$$

Estimado o diâmetro das partículas em cada estado pseudo-estacionário (equação (D.10)), é possível prever a porosidade do meio em cada um desses estados, conhecendo a porosidade inicial e a fracção volumétrica das partículas,  $f_{volumétrica}$ . O número de partículas,  $NP$ , será:

$$NP = \frac{V_R(1 - \varepsilon) f_{volumétrica}}{d_0^3 (\pi / 6)} \quad \dots (D.11)$$

sendo  $V_R$  o volume do meio reaccional. Assim, a porosidade virá:

$$\varepsilon_i = 1 - \frac{NP (\pi / 6) d_i^3}{f_{volumétrica} V_R} \quad \dots (D.12)$$

## ANEXO E

### Relações geométricas entre diâmetro e volume de esferas

Considere-se uma partícula esférica cujo diâmetro varia de  $d_0$  para  $d$ . A variação relativa de volume correspondente será:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{(\pi/6) \cdot d_0^3 - (\pi/6) \cdot d^3}{(\pi/6) \cdot d_0^3} = 1 - \left( \frac{d}{d_0} \right)^3 \quad \dots (E.1)$$

ou, inversamente:

$$\frac{d}{d_0} = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta V}{V_0}} \quad \dots (E.2)$$

Por vezes há interesse em relacionar as variações relativas (ao inicial) de ambos:

$$\frac{d_0 - d}{d_0} = 1 - \frac{d}{d_0} = 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta V}{V_0}}$$

ou seja:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta V}{V_0}} \quad \dots (E.3)$$

e inversamente:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 1 - \left( 1 - \frac{\Delta d}{d_0} \right)^3 \quad \dots (E.4)$$

Finalmente podem relacionar-se as respectivas variações expressas em %:

$$\% \text{ variação volume} = \alpha = 100 \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad \dots (E.5)$$

$$\% \text{ variação diâmetro} = \beta = 100 \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \quad \dots (E.6)$$

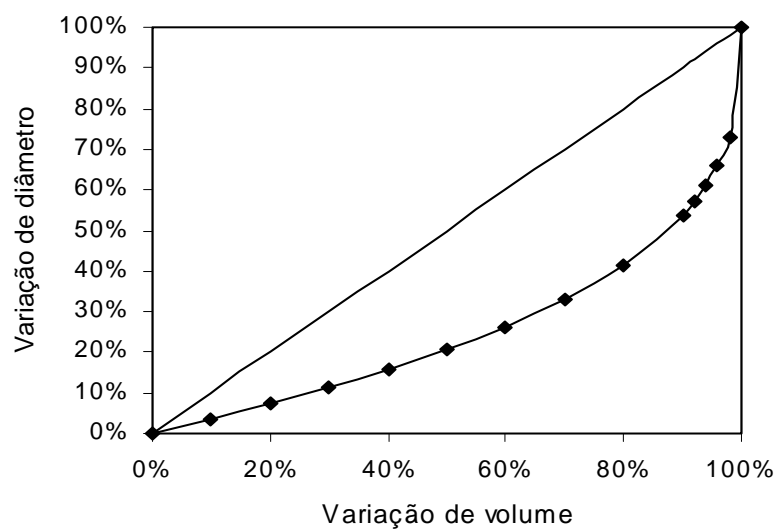
donde, usando as equações (E.3) e (E.4):

$$\alpha = 100 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{\beta}{100} \right)^3 \right] \quad \dots (E.7)$$

$$\beta = 100 \cdot \left[ 1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\alpha}{100}} \right] \quad \dots (E.8)$$



A relação entre  $\alpha$  e  $\beta$  está representada na Figura E.1. Notar como durante a compostagem é necessário haver uma variação de volume muito grande para se notar no tamanho das partículas, e, em grande parte, do volume total do reactor.



**FIGURA E.1** – Relação da variação do volume com a variação do diâmetro das esferas.

## ANEXO F

### Propriedades físicas mais relevantes

#### 1. AR (1 atm.)

Temperatura (°C)	$\mu \cdot 10^5 =$ [Kg / m · s]	$\nu \cdot 10^5$ [m <sup>2</sup> / s]	$\rho$ [Kg / m <sup>3</sup> ]
0	1,716	1,327	1,293
20	1,863	1,505	1,200
40	1,910	1,692	1,130
60	2,000	1,886	1,060

*Bird et al (1960), pág.8*

Coeficiente de difusão molecular  $O_2/N_2$ :

$$D = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^2/\text{s]} \text{ a } 0^\circ \text{ C}$$

e para qualquer outra temperatura, usar a relação:

$$D / D_0 = (T / T_0)^{1,75}, \text{ com } T[K]$$

(Perry (1973), pág.3-223)

A viscosidade gasosa varia com a temperatura na forma :

$$\mu = \mu_0 \cdot (T / T_0)^{0,5}, \text{ com } T[K]$$

#### 2. ÁGUA (1 atm.)

Temperatura (°C)	$\mu \cdot 10^3 =$ [Kg / m · s]	$\nu \cdot 10^6$ [m <sup>2</sup> / s]	$\rho$ [Kg / m <sup>3</sup> ]
0	1,787	1,788	1002
20	1,002	1,006	1000
40	0,653	0,6581	994,6
60	0,4665	0,4744	985,5

*Bird et al (1960), pág.8*

Coeficiente de difusão molecular O<sub>2</sub>/água:

$$D = 2,5 \cdot 10^{-9} [m^2/s], \text{ a } 25 \text{ } ^\circ C$$

e, para qualquer outra temperatura, usar a relação:

$$D / D_0 \cong T / T_0, \text{ com } T[K]$$

ou, em rigor:

$$\frac{\mu \cdot D}{T} = const$$

(Perry (1973), pág 3-225)

A viscosidade da água varia com a temperatura na forma:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \exp \left[ 1417 \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \text{ com } T[K]$$

### 3. Solubilidade do O<sub>2</sub> na água

É dada pela lei de Henry:

$$p = H \cdot C_{diss} \quad \dots (F.1)$$

com:

$$p = \text{pressão parcial } [Pa = N/m^2]$$

$$C = \text{concentração molar dissolvida } [mole/m^3]$$

$$H = \text{constante de Henry } [Pa \cdot m^3/mole = N \cdot m/mole]$$

Para gases perfeitos:

$$p = C_{gás} RT$$

logo,

$$C_{diss} = \frac{RT}{H} \cdot C_{gás} = H(T) \cdot C_{gás} \quad \dots (F.2)$$

com:

$$R = 8,314 [J/mole.K]$$

$$= 0,08206 [atm.l/mole.K]$$

$$= 8,314 [Pa \cdot m^3/mole.K]$$

Valores de  $H$ :

$$20^{\circ}\text{C}: H = 0,74.10^5 \text{ [N.m/mole]}$$

$$60^{\circ}\text{C}: H = 1,13.10^5 \text{ [N.m/mole]}$$

(Levenspiel (1999), pág.535)

e a equação (F.2) dá:

$$20^{\circ}\text{C}: H(T) = 0,033 \text{ [-]}$$

$$60^{\circ}\text{C}: H(T) = 0,0245 \text{ [-]}$$

## ANEXO G

### Influência da temperatura nas propriedades físicas e de transporte

As equações do modelo descrito podem servir para prever o comportamento do processo quando se variam os dois principais parâmetros: concentração de oxigênio e temperatura.

Quando se estuda a variação com a temperatura, é preciso ter em consideração no modelo difusivo, a dependência das propriedades físicas e de transporte dos fluidos na temperatura. Em geral, consideram-se as seguintes dependências funcionais indicadas na Tabela G.1.

**Tabela G.1:** Dependências funcionais das propriedades físicas e de transporte com a temperatura.

AR	ÁGUA
$\mu = \mu_0 \cdot (T/T_0)^{0,5}$	$\mu / \mu_0 = \exp \left[ 1417 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$
$D = D_0 \cdot (T/T_0)^{1,75}$	$D = D_0 (T/T_0)$
$\rho = \rho_0 \cdot (T/T_0)$	Ou, em rigor: $D = D_0 \cdot (T/T_0) \cdot (\mu_0 / \mu)$
$\nu = \nu_0 (T/T_0)^{1,5}$	

Estas relações e os valores numéricos de  $\mu$ ,  $D$ ,  $\nu$  e  $\rho$  estão descritas no ANEXO F deste capítulo. Notar que  $T$  e  $T_0$  são expressas em Kelvin.  $T_0$  será uma temperatura de referência arbitrária, geralmente do ar ambiente.

Para além destas grandezas, também a velocidade linear ( $u$ ) na secção livre varia com a temperatura e essa variação pode calcular-se a partir da “observável”  $\nu_0$ , caudal volumétrico medido à temperatura ambiente  $T_0$ . Assim:

$$\nu(T) = \nu_0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) = u(T) \cdot \pi \cdot (R_e^2 - R_i^2) \quad \dots \text{(G.1)}$$

donde:

$$\begin{aligned}
u(T) &= \frac{v_0}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2)} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) \\
&= \frac{v_0}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2)} \cdot L \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) \\
&= \frac{L}{\tau} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \dots (G.2)
\end{aligned}$$

Por convenção,  $\tau$  é calculado nas condições de alimentação ( $T_0$ ), logo:

$$\frac{L}{\tau} = u_0 \quad \dots (G.3)$$

sendo  $u_0$  a velocidade linear axial dentro do reactor supondo que o fluido estava à temperatura  $T_0$  da alimentação (temperatura do ar ambiente). Então:

$$u(T) = u_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad \dots (G.4)$$

sendo  $u_0$  calculado pela equação (G.3) ou pela equação a seguir:

$$u_0 = \frac{L}{\tau} = \frac{L \cdot v_0}{\pi \cdot (R_e^2 - R_i^2)} \quad \dots (G.5)$$

A temperatura do reactor ( $T$ ) aparece explicitamente nas equações do modelo e é normalmente diferente da temperatura  $T_0$  da alimentação (temperatura do ar atmosférico no dia do ensaio). Contudo, não esquecer que naquelas equações (por exemplo as equações (3.11), (3.16) e (3.17), entre outras), a dependência funcional na temperatura aparece também implicitamente através de  $K_g$ , pois este depende de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$  que são por sua vez funções de  $T$ .

Podemos ficar com uma ideia da dependência de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$  na temperatura a partir das relações da Tabela G.1 e da equação (G.4). Consideremos apenas o caso do ar.

a) N.º de Reynolds ( $Re$ ):

$$Re = \frac{u \cdot dp}{\nu} = \frac{u_0 \cdot (T/T_0) \cdot dp}{\nu_0 \cdot (T/T_0)^{1.5}} = \frac{u_0 \cdot dp}{\nu_0} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-0.5}$$

ou seja:

$$Re = Re_0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-0,5} \quad \dots (G.6)$$

em que  $Re_0$  é calculado a partir de  $u_0$  dado pelas equações (G.2) ou (G.3).

b) N.º de Schmidt ( $Sc$ ):

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\nu_0 \cdot (T/T_0)^{1,5}}{D_0 \cdot (T/T_0)^{1,75}} = \frac{\nu_0}{D_0} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-0,25}$$

ou seja:

$$Sc = Sc_0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-0,25} \quad \dots (G.7)$$

c) N.º de Sherwood ( $Sh$ ):

Por definição:

$$Sh = Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

e usando as equações anteriores:

$$Sh = \left[ Re_0 \cdot (T/T_0)^{-0,5} \right]^{1/2} \cdot \left[ Sc_0 \cdot (T/T_0)^{-0,25} \right]^{1/3}$$

ou seja:

$$Sh = Sh_0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \dots (G.8)$$

Em resumo, as dependências funcionais de  $Re$ ,  $Sc$  e  $Sh$  da temperatura são do tipo:

$$Re : T^{0,5}$$

$$Sc : T^{0,25}$$

$$Sh : T^{1/3}$$

Assim, um aumento de temperatura diminui estes grupos adimensionais. Quanto a  $K_g$ , é calculado através do N.º de Sherwood:

$$Sh = \frac{K_g \cdot dp}{D}$$

ou seja:

$$K_g = \frac{D \cdot Sh}{dp}$$

e usando as equações anteriores pode mostrar-se que:

$$K_g = K_{g_0} \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{17/12} \quad \dots \text{ (G.9)}$$

ou seja, que:

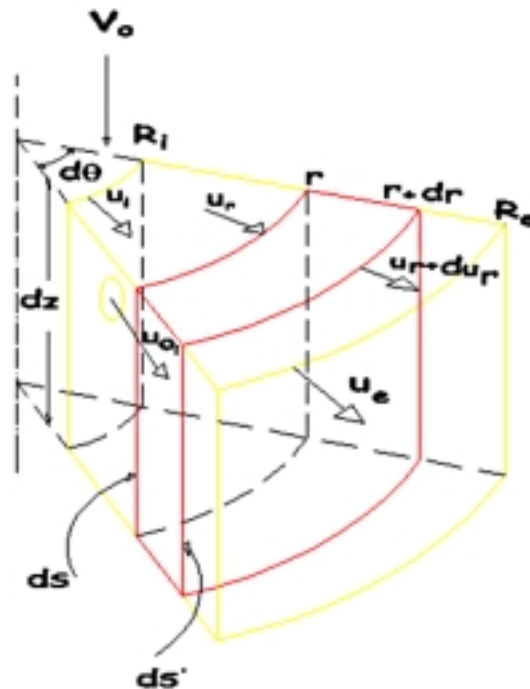
$$K_g \approx T^{1,42}$$



## ANEXO – H

### Hidrodinâmica do escoamento radial em simetria cilíndrica: perfil de velocidades

Ao contrário do que acontecia no escoamento cilíndrico axial em que a velocidade linear (superficial)  $\underline{u}$  era constante, no caso do escoamento radial ela varia, diminuindo com o raio: à medida que o gás se desloca do interior para o exterior do cilindro a sua velocidade diminui inversamente com a posição radial como se verá a seguir.



**Figura H.1** – Elemento de volume dum reactor cilíndrico com escoamento radial

Considerar um elemento de volume infinitesimal (ver Figura H.1):

$$dV_R = 2\pi r dr dz \quad \dots (H.1)$$

entre  $r$  e  $(r+dr)$  (espessura) e altura  $dz$ , onde as velocidades de entrada e saída são, respectivamente  $u_r$  e  $u_r+du_r$ , através das áreas elementares:

$$dS = r \cdot d\theta \cdot dz \quad \dots (H.2)$$

$$dS' = (r + dr) \cdot d\theta \cdot dz \quad \dots (H.3)$$

O volume  $dV_R$  é calculado por:

$$dV_R = \pi \cdot (r + dr)^2 \cdot dz - \pi \cdot r^2 dz = 2\pi r dr dz \quad \dots (H.4)$$

a menos de infinitésimos de ordem superior.

A continuidade do caudal volumétrico (num reactor isotérmico) entre a entrada ( $r$ ) e saída ( $r+dr$ ) exige que se verifique a relação:

$$u_r dS = (u_r + du_r) \cdot dS'$$

Introduzindo as equações (H.2) e (H.3):

$$u_r \cdot r d\theta dz = (u_r + du_r) \cdot (r + dr) d\theta dz$$

ou

$$0 = u_r dr + r du_r + (du_r) \cdot (dr)$$

e a menos de infinitésimos de ordem superior a equação anterior dá:

$$\int_{u_i}^{u_r} \frac{du_r}{u_r} = - \int_{R_i}^r \frac{dr}{u_r}$$

e integrando:

$$u_r = \frac{u_i R_i}{r} \quad \dots (H.5)$$

ou seja o produto  $r \cdot u_r = \text{const.}$ , e também se verifica:

$$r \cdot u_r = u_i R_i = u_e R_e \quad \dots (H.6)$$

em que  $R_i$  e  $R_e$  são os raios correspondentes às “superfícies molhadas” (pelo fluido) interna e externa do leito fixo, e  $u_i$  e  $u_e$  as respectivas velocidades lineares /superficiais) locais.

Os valores de  $u_i$  e  $u_e$  não são conhecidos “a priori”, mas podem ser calculados como se verá mais adiante. Antes disso, notar que pode multiplicar-se a equação (H.6) por  $2\pi L$ , dando:

$$2\pi L r \cdot u_r = 2\pi L u_i R_i = 2\pi L u_e R_e \quad \dots (H.7)$$

e observando por exemplo o termo  $2\pi L u_e R_e$  verificamos que ele representa o caudal volumétrico que abandona a superfície externa do leito fixo, e que tem de ser numericamente igual ao caudal volumétrico que atravessa o reactor ( $v$ ), suposto isotérmico; assim a equação (H.7) pode reescrever-se em condições de escoamento isotérmico:

$$v = 2\pi L r \cdot u_r = 2\pi L u_i R_i = 2\pi L u_e R_e \quad \dots (H.8)$$

em que  $v$  está relacionado com o caudal  $v_0$  de alimentação por:  $v = v_0(T/T_0)$ .

Então o perfil de velocidade radial do fluido é :

$$u_r = \frac{v}{2\pi L} \cdot \frac{1}{r} \quad \dots (H.9)$$

Da equação (H.8) tiram-se também as relações importantes para escoamento isotérmico:

$$\frac{v}{2\pi L} = ru_r = u_i R_i = u_e R_e = \text{const.} \quad \dots (H.10)$$

$$u_i = \frac{v}{2\pi L} \cdot \frac{1}{R_i} \quad \dots (H.11)$$

$$u_e = \frac{v}{2\pi L} \cdot \frac{1}{R_e} \quad \dots (H.12)$$

A equação (H.9) permite calcular a velocidade linear (superficial média) ao longo do reactor radial:

$$\bar{u} = \frac{1}{R_e - R_i} \int_{R_i}^{R_e} u_r dr$$

donde, continuando a admitir escoamento isotérmico:

$$\bar{u} = \frac{1}{R_e - R_i} \int_{R_i}^{R_e} \frac{v}{2\pi L r} dr \quad \dots (H.13)$$

e por integração:

$$\bar{u} = \frac{v}{2\pi L(R_e - R_i)} \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \quad \dots (H.14)$$

com  $v = v_0(T/T_0)$ .

O tempo de contacto gás/sólido (ou tempo de residência dentro do reactor) é possível de calcular usando um raciocínio semelhante. Assim, como tanto  $r$  como  $u_r$  variam ao longo de  $r$ , o tempo de residência infinitesimal ( $dt$ ) do fluido num elemento de volume ( $dV$ ) infinitesimal em que o caudal volumétrico é  $v$ , dado por:

$$dt = \frac{dV}{v}$$

e integrando para toda a espessura do reactor:

$$\bar{t} = \int_{R_i}^{R_e} \frac{dV}{v} \quad \dots \text{ (H.15)}$$

em que:

$$dV = 2\pi r L \cdot dr \quad (\text{ver Figura H.1}) \quad \dots \text{ (H.16)}$$

$$v = 2\pi r L \cdot u_r \quad \dots \text{ (H.17)}$$

Então, substituindo:

$$\bar{t} = \int_{R_i}^{R_e} \frac{2\pi r L \cdot dr}{2\pi r L \cdot u_r} = \int_{R_i}^{R_e} \frac{dr}{u_r}$$

Usando a equação (H.5):

$$\bar{t} = \frac{1}{u_i R_i} \int_{R_i}^{R_e} r dr = \frac{1}{2u_i R_i} (R_e^2 - R_i^2) \quad \dots \text{ (H.18)}$$

Uma vez que  $u_i$  é fictício, pode calcular-se a partir de  $v$  pela equação (H.10). Então, continuando a supor escoamento isotérmico:

$$\begin{aligned} \bar{t} &= \frac{2\pi L (R_e^2 - R_i^2)}{2v} \\ \bar{t} &= \frac{\pi L (R_e^2 - R_i^2)}{v} \quad \dots \text{ (H.19)} \end{aligned}$$

Notar que o numerador desta equação é o volume de reactor  $V_r$ , logo:

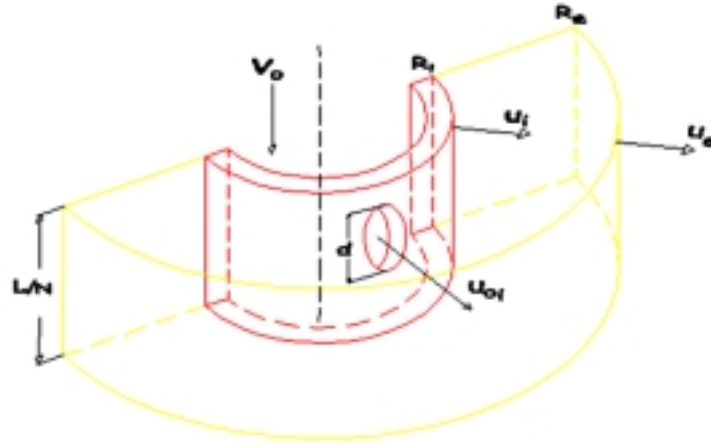
$$\bar{t} = \frac{V_R}{v} \quad \dots \text{ (H.19(a))}$$

**NOTA 1:** As equações anteriores (H.9) e (H.10) foram deduzidas utilizando um raciocínio indutivo simples. Elas podem contudo ser matematicamente e formalmente derivadas pelo seguinte raciocínio.

Seja  $u_{0,i}$  a velocidade de escape (jacto) em cada orifício do tubo perfurado de alimentação interior. Se esse tubo tiver  $N$  orifícios de diâmetro constante  $d$ , a “altura de influência” de

cada injector será obviamente  $(L/N)$ , à qual corresponde um “perímetro molhado” de  $2\pi(L/N)R_i$ , tal como se mostra na Figura H.2.

O caudal volumétrico em cada orifício é dado por:



**Figura H.2** – Linhas de escoamento através dum tubo perfurado

$$v_{orif} = \frac{v}{N} = \frac{v_0}{N} \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad \dots (H.20)$$

e está relacionado com a velocidade de escape  $u_{0,i}$  por:

$$v_{orif} = u_{0,i} \cdot \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \quad \dots (H.21)$$

Assume-se que o ar de alimentação (caudal  $v_0$ ) atinge instantaneamente o equilíbrio térmico com a temperatura  $T$  dentro do reactor, adquirindo um caudal  $v = v_0 (T/T_0)$ .

Contudo a velocidade  $u_{0,i}$  é maior do que a que atravessa a secção recta ( $u_i$ ) à mesma distância, visto haver uma expansão; de facto tudo se passa como se aquele fluxo volumétrico  $v$  tivesse origem na “superfície molhada”  $2\pi(L/N)R_i$ , ou seja:

$$v_{orif} = u_i \cdot 2\pi R_i \left( \frac{L}{N} \right) \quad \dots \text{ (H.22)}$$

Igualando as equações (H.21) a (H.22) obtém-se uma relação entre  $u_{0,i}$  e  $u_i$ :

$$v_{orif} = u_{0,i} \cdot \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 = u_i 2\pi R_i \left( \frac{L}{N} \right) \quad \dots \text{ (H.23)}$$

donde:

$$u_i = u_{0,i} \frac{(d/2)^2}{2R_i(L/N)} \quad \dots \text{ (H.24)}$$

Finalmente calcula-se a velocidade fictícia  $u_i$  a partir da “observável”  $v_0$  igualando as equações (H.20) e (H.22):

$$v_{orif} = \frac{v}{N} = u_i \cdot 2\pi R_i \left( \frac{L}{N} \right) \quad \left( v = v_0 \left( T/T_0 \right) \right)$$

donde:

$$u_i = \frac{v}{2\pi L R_i} \quad \dots \text{ (H.25)}$$

ou seja:

$$u_i R_i = \frac{v}{2\pi L} = \text{const.} \quad (\text{cqnd})$$

chegando-se assim à equação (10) como pretendido.

**NOTA 2:** A equação (H.14) permite relacionar a velocidade  $u$  (axial) com  $\bar{u}$  (ambos referidos à secção livre, ou seja, velocidades superficiais); de facto pode exprimir-se o caudal volumétrico  $v$  das seguintes maneiras:

$$v = u\pi(R_e^2 - R_i^2) \quad \dots \text{ (H.26)}$$

$$v = \bar{u} 2\pi L (R_e - R_i) \cdot \ln \left( \frac{R_e}{R_i} \right) \quad \dots \text{ (H.27)}$$

em que  $v = v_0 \left( T/T_0 \right)$ ; então vem:

$$\bar{u} = \frac{u\pi(R_e^2 - R_i^2)}{2\pi(R_e - R_i) \cdot \ln \left( \frac{R_e}{R_i} \right)}$$

e como  $(R_e^2 - R_i^2) = (R_e + R_i) \cdot (R_e - R_i)$

$$\bar{u} = u \frac{R_e + R_i}{2L \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)} \quad \dots \text{ (H.28)}$$

## ANEXO I

### Soluções aproximadas da equação do balanço mássico do reactor:

A equação (2.47) pode simplificar-se introduzindo a seguinte mudança de variável:

$$C = z(r) \cdot r^{-\alpha/2} \quad \dots (1.1)$$

e é fácil de mostrar que a equação original se transforma em:

$$\frac{d^2 z}{dr^2} + \left[ \frac{\alpha(2-\alpha)}{r^2} - \beta \right] \cdot z = 0 \quad \dots (1.2)$$

que continua a ser de coeficientes variáveis e sem integral analítico conhecido.

Uma simplificação possível consiste em desprezar o termo de dispersão radial na equação (2.47) e com  $G$  dado pela equação (3.2), obtendo-se então:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{dC_r}{dr} + \frac{K_g a_v}{u_i R_i} C_r = 0 \quad \dots (1.3)$$

que se integra por simples separação de variáveis, com as condições fronteiras:

$$r = R_i \therefore C = C_{entrada} \quad \dots (1.4)$$

$$r = R_e \therefore C = C_{saída} \quad \dots (1.5)$$

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \exp \left[ - \frac{K_g a_v}{2u_i R_i} \cdot (R_e^2 - R_i^2) \right] \quad \dots (1.6)$$

que nos dá a variação de concentração de oxigénio ao atravessar (radialmente) o leito fixo.

O valor de  $(u_i R_i)$  é dado por (ver equação (H.10) do ANEXO H):

$$u_i R_i = \frac{v_0 T/T_0}{2\pi L} \quad \dots (1.7)$$

e a equação (1.7) dá:

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = \exp \left[ - K_g a_v \cdot \frac{\pi L (R_e^2 - R_i^2)}{v_0 (T/T_0)} \right] \quad \dots (1.8)$$

Se notarmos que por definição:

$$\tau = \frac{\pi (R_e^2 - R_i^2) L}{v_0} \quad \dots (1.9)$$



é o tempo de processamento do reactor

$$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = e^{-K_g a_v \tau (T_0/T)} \quad \dots (I.10)$$

que é formalmente idêntica à equação (3.16) do reactor com escoamento axial, do Capítulo 3.

A equação (I.10) pode escrever-se:

$$\ln \frac{C_{saída}}{C_{entrada}} = -K_g a_v \tau (T_0/T) \quad \dots (I.11)$$

Em condições experimentais em que há apenas uma pequena variação da concentração de oxigénio entre a entrada e a saída ( $C_{entrada} \approx C_{saída}$ ), o termo logarítmico pode aproximar-se ao primeiro termo de seu desenvolvimento em série:

$$\ln x = \frac{x-1}{x} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{1}{k+1} \right) \left( \frac{x-1}{x} \right)^k \quad \dots (I.12)$$

$$\approx \frac{x-1}{x} \quad \dots (I.13)$$

em que  $x = C_{entrada} / C_{saída}$ . Igualando as equações (I.13) e (I.11):

$$x = \frac{C_{saída}}{C_{entrada}} \cong \frac{1}{1 + K_g a_v \tau (T_0/T)} \quad \dots (I.14)$$

correspondendo a um vaso com mistura perfeita (ver ANEXO C).

Assim, para pequenos graus de conversão de  $O_2$  do reactor, a natureza do tipo de escoamento não afecta significativamente o cálculo dessa conversão.

## ANEXO J

### Significado e cálculo de $N_D$ (nº de dispersão)

O fenómeno difusivo que se descreveu em 2.2.1 (difusão molecular) concerne a transferência de massa a nível microscópico, entre uma partícula isolada e o gás circundante independentemente do contexto macroscópico em que se encontrem (ou seja, num reactor). Contudo, quando consideramos o escoamento de um gás através dum leito fixo poroso num reactor de compostagem, um segundo tipo de difusão pode ocorrer, o de dispersão axial, caracterizado por um coeficiente  $D_a$ , formalmente análogo ao  $D$  da Lei de Fick. A tortuosidade na passagem do gás através das partículas induz um efeito de mistura axial (dispersão) que se sobrepõe ao movimento convectivo global do gás (caracterizado pela velocidade linear  $u$ ). O coeficiente de dispersão axial  $D_a$  depende das mesmas grandezas que  $D$  e além disso, é função da porosidade ( $\varepsilon$ ) do leito, como seria de esperar. Os valores de  $D_a$  podem ser também estimados por correlações empíricas, como os de  $K_g$ .

$D_a$  é usado geralmente na forma de número adimensional ( $D_a/(u.L)$ ) que é designado por “número de dispersão” do vaso e representa o quociente entre as componentes de transporte dispersivo/difusivo e convectivo.

$$\frac{D_a}{u \cdot L} = N_D = \frac{\text{fluxo} \cdot \text{dispersivo}}{\text{fluxo} \cdot \text{convectivo}}$$

Considera-se geralmente (Levenspiel, 1999) que

$$\frac{D_a}{u \cdot L} = 0 \quad ; \quad \frac{D_a}{u \cdot L} < 0.01 \quad ; \quad \frac{D_a}{u \cdot L} > 0.01 \quad ; \quad \frac{D_a}{u \cdot L} = \alpha$$

$$\left( \begin{array}{c} \text{escoamento} \\ \text{pistão} \\ \text{ideal} \end{array} \right) \quad \left( \begin{array}{c} \text{escoamento} \\ \text{com baixa} \\ \text{dispersão} \end{array} \right) \quad \left( \begin{array}{c} \text{escoamento} \\ \text{turbulento} \end{array} \right) \quad \left( \begin{array}{c} \text{mistura} \\ \text{perfeita} \end{array} \right)$$

O cálculo de ( $D_a/(u.L)$ ) é feito graficamente a partir do número de Reynolds da partícula:

$$Re_p = \frac{u \cdot dp}{\nu} \quad (\text{ver Levenspiel, 1999, pág. 311 e Froment and Bischoff, 1990, pág.447 e Sherwood et al, 1975})$$

dando o valor de  $(\varepsilon D_a / (u \cdot d_p))$ . Para converter este valor em  $(D_a / (u \cdot L))$  basta usar a relação:

$$\frac{D_a}{u \cdot L} = \left( \frac{\varepsilon \cdot D_a}{u \cdot d_p} \right) \left( \frac{d_p}{L} \right) \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad \dots (A.8)$$

Neste trabalho estima-se o valor de  $D_a$  através de correlações empíricas (ver Figura J.1) e aplica-se o valor obtido na modelização teórica dum reactor de compostagem, com vista a quantificar a influência do controle difusional no processo.

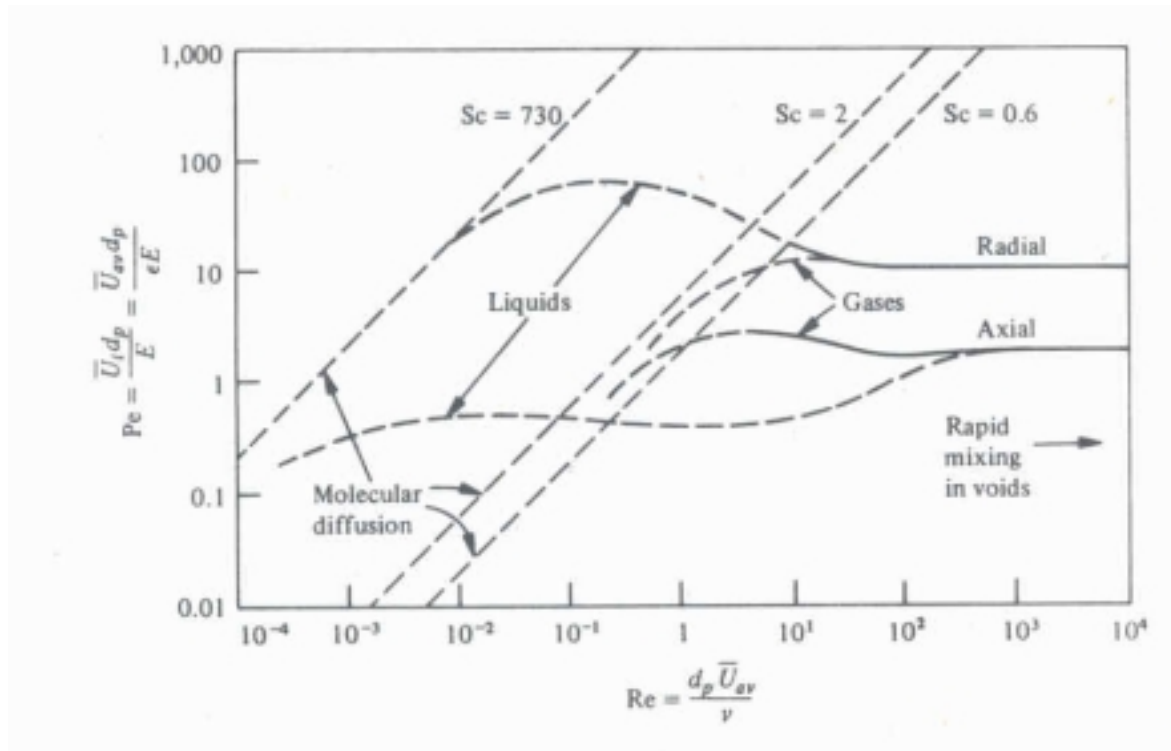


Figura J.1 – Correlações para o cálculo de coeficientes de dispersão (E) axial e radial, em reactores de leito fixo: escoamento de uma só fase. (Sherwood et al., 1975, ver pág. 136) As rectas a tracejado representam as assíntotas de difusão molecular para as quais  $Pe = Re \cdot Sc \cdot T_e / \varepsilon$ . As linhas curvas tracejadas são para tortuosidade,  $T_e = \sqrt{2}$  e porosidade,  $\varepsilon = 0,4$ .

No caso de regime laminar é possível usar a relação,  $Pe = Re \cdot Sc \cdot T_e / \varepsilon$ , válida para as assíntotas de difusão molecular e que se pode rearranjar da seguinte forma:

$$Pe = \frac{u \cdot d_p}{D_a} = \frac{Re \cdot Sc \cdot \sqrt{2}}{\varepsilon}$$

então,

$$D_a = \frac{u \cdot d_p \cdot \varepsilon}{Re \cdot Sc \cdot \sqrt{2}} = \frac{\varepsilon \cdot \nu}{Sc \cdot \sqrt{2}}$$

resultando,

$$D_a = D \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}$$

Faz-se notar que esta relação simples é válida apenas no regime laminar.

Estes conceitos constituem a base e o ponto de partida para o desenvolvimento do modelo difusivo, descrito no Capítulo 3.

## ANEXO L

### Factor de eficiência para cinética de ordem unitária em partícula esférica com penetração total

A integração da equação (2.9) para uma reacção de ordem unitária, com  $R = -k_1 H(T)C$ , ou seja:

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k_1 H(T)}{D_{e,f}} C = 0 \quad \dots (L.1)$$

com a mudança de variável:

$$C^* = r \cdot C \quad \dots (L.2)$$

origina a equação:

$$\frac{d^2 C^*}{dr^2} - \frac{k_1 H(T)}{D_{e,f}} C^* = 0 \quad \dots (L.3)$$

que é da forma:

$$y'' - \lambda^2 y = 0 \quad \dots (L.4)$$

cuja solução é:

$$C = \frac{1}{r} (a_1 e^{\lambda r} + a_2 e^{-\lambda r}) \quad \dots (L.5)$$

com:

$$\lambda^2 = \frac{k_1 H(T)}{D_{e,f}} \quad \text{ou:} \quad \lambda = \pm \sqrt{\frac{k_1 H(T)}{D_{e,f}}} \quad \dots (L.6)$$

As constantes  $a_1$  e  $a_2$  determinam-se com as condições fronteiras:

$$\left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad \text{e} \quad C(R_0) = C_s \quad \dots (L.7)$$

$$a_1 = \frac{R_0 C_s}{2sh(\lambda R_0)} \quad \dots (L.8)$$

$$a_2 = -\frac{R_0 C_s}{2sh(\lambda R_0)} \quad \dots (L.9)$$

O perfil de concentração  $C(r)$  na fase gasosa intraporos é então:

$$\frac{C(r)}{C_s} = \frac{R_0}{r} \frac{sh(\lambda r)}{sh(\lambda R_0)} \quad \dots (L.10)$$

em que  $C_s$  é a concentração de oxigénio na fase “bulk” (junto à superfície da partícula).

Esta equação pode reorganizar-se introduzindo o módulo de Thiele convencional:

$$\phi = \frac{R_0}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{e,f}}} \quad \dots (L.11)$$

Assim tirando o valor de  $\sqrt{\frac{k_1}{D_{e,f}}}$  da equação (L.6) vem:

$$\sqrt{\frac{k_1}{D_{e,f}}} = \frac{\lambda}{H(T)} \quad \dots (L.12)$$

que introduzindo na equação (L.11) dá:

$$\phi = \frac{R_0}{3} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{H(T)}} \therefore \lambda = \frac{3\phi}{R_0} \sqrt{H(T)} \quad \dots (L.13)$$

ou:

$$\phi^2 = \frac{R_0^2}{9} \cdot \frac{\lambda^2}{H(T)} \therefore \lambda^2 = \frac{(3\phi)^2}{R_0^2} H(T) \quad \dots (L.14)$$

Da equação (L.14) tira-se ainda:

$$\lambda R_0 = (3\phi) \cdot \sqrt{H(T)} \quad \dots (L.15)$$

Substituindo  $\lambda$  e  $\lambda R_0$  em função de  $(3\phi)$  na equação original, equação (L.10), tem-se:

$$\frac{C(r)}{C_s} = \frac{R_0}{r} \frac{sh\left[(3\phi) \cdot \sqrt{H(T)} \cdot \left(\frac{r}{R_0}\right)\right]}{sh[(3\phi) \cdot \sqrt{H(T)}]} \quad \dots (L.16)$$

Para dar a esta equação uma forma análoga à convencional, definir um novo módulo de Thiele modificado, dado por:

$$\phi' = \phi \cdot \sqrt{H(T)} \therefore (3\phi') = 3\phi \cdot \sqrt{H(T)} \quad \dots (L.17)$$

ou seja:

$$\phi' = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{K_1 \cdot H(T)}{D_{e,f}}} \quad \dots (L.18)$$

logo:

$$\frac{C(r)}{C_s} = \frac{R_0}{r} \frac{sh\left[3\phi' \cdot \left(\frac{r}{R_0}\right)\right]}{sh(3\phi')} \quad \dots (L.19)$$

A velocidade média, global, observada, para uma partícula é dada em função do factor de eficiência  $\eta$  por:

$$\begin{aligned} (-r_{obs}) &= \eta \cdot (-r_p)_{sup} \\ &= \eta \cdot k_1 \cdot C_{diss.sup} \\ &= \eta \cdot k_1 \cdot H(T) \cdot C_s \end{aligned} \quad \dots (L.20)$$

donde se tira:

$$\eta = \frac{(-r_p)_{obs}}{k_1 \cdot H(T) \cdot C_s} \quad \dots (L.21)$$

supondo não haver controle difusional externo.

A continuidade do fluxo na superfície da partícula permite escrever:

$$\frac{4}{3} \pi R_0^3 \cdot (-r_p)_{obs} = 4 \pi R_0^2 \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0} \quad \dots (L.22)$$

donde:

$$\eta = \frac{3D_{e,f}}{R_0 \cdot k_1 \cdot H(T) \cdot C_s} \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0} \quad \dots (L.23)$$

O valor de  $(dC/dr)_{r=R_0}$  obtém-se derivando a equação (L.19):

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R_0} = \frac{R_0 \cdot C_s}{sh(3\phi')} \cdot \frac{\frac{(3\phi')}{R_0} \cdot ch\left[3\phi' \cdot \left(\frac{r}{R_0}\right)\right] - sh\left[3\phi' \cdot \left(\frac{r}{R_0}\right)\right]}{r^2} \Bigg|_{r=R_0}$$

e simplificando:

$$\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R_0} = \frac{C_s(3\phi')}{R_0} \left[ \frac{1}{th(3\phi')} - \frac{1}{(3\phi')} \right] \quad \dots (L.24)$$

e introduzindo na equação (L.23):

$$\eta = \frac{3D_{e,f} \cdot (3\phi')}{R_0^2 \cdot k_1 \cdot H(T)} \cdot \left[ \frac{1}{th(3\phi')} - \frac{1}{(3\phi')} \right] \quad \dots (L.25)$$

O termo fora dos parêntesis pode reorganizar-se como se segue:

$$\begin{aligned} \frac{3D_{e,f} \cdot (3\phi')}{R_0^2 \cdot k_1 \cdot H(T)} &= \frac{3(3\phi')}{R_0^2 \frac{k_1}{D_{e,f}} H(T)} = \frac{3(3\phi')}{9 \left( \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{k_1 \cdot H(T)}{D_{e,f}}} \right)^2} \\ &= \frac{3(3\phi')}{9(\phi')^2} = \frac{1}{\phi'} \end{aligned}$$

Substituindo na equação (L.25) vem:

$$\eta = \frac{1}{\phi'} \cdot \left[ \frac{1}{th(3\phi')} - \frac{1}{(3\phi')} \right] \quad \dots (L.26)$$

que é a equação clássica mas usando o novo módulo de Thiele dado pela equação (L.18). Notar que a equação (L.26) é válida apenas para reacções de ordem n=1.



## ANEXO M

### Factor de eficiência para cinética de ordem unitária em biofilme com simetria esférica

A equação que descreve o transporte difusivo e reacção química do oxigénio no interior do biofilme dada pela equação (5.41):

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k_1'}{D_{e,b}} C = 0 \quad \left[ \frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{m}_{\text{bio}}^3} \right] \quad \dots \text{ (M.1)}$$

A solução clássica desta equação envolve a mudança de variável:

$$C' = C \cdot r \therefore C = \frac{C'}{r} \quad \dots \text{ (M.2)}$$

$$\frac{dC}{dr} = -\frac{1}{r^2} C' + \frac{1}{r} \frac{dC'}{dr} \quad \dots \text{ (M.3)}$$

$$\frac{d^2C}{dr^2} = \frac{2}{r^3} C' - \frac{2}{r^2} \frac{dC'}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2C'}{dr^2} \quad \dots \text{ (M.4)}$$

Originando:

$$\frac{d^2C'}{dr^2} - \frac{k_1'}{D_{e,b}} C' = 0 \quad \dots \text{ (M.5)}$$

que é da forma:

$$y'' - \lambda^2 y = 0 \quad \dots \text{ (M.6)}$$

com:

$$\lambda^2 = \frac{k_1'}{D_{e,b}} \therefore \lambda = \pm \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} \quad \dots \text{ (M.7)}$$

e de solução:

$$y = a_1 e^{\lambda r} + a_2 e^{-\lambda r} \quad \dots \text{ (M.8)}$$

ou seja, revertendo às grandezas originais:

$$C' = \frac{1}{r} (a_1 e^{\lambda r} + a_2 e^{-\lambda r}) \quad \dots \text{ (M.9)}$$

São condições fronteiras:

$$\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=r_c} = 0 \quad ; \quad C(R_0) = C_s \quad \dots(\text{M.10})$$

O cálculo das constantes  $a_1$  e  $a_2$  dá:

$$a_1 = \frac{R_0 C_s (\lambda r_c + 1) e^{-2\lambda r_c}}{(\lambda r_c - 1) e^{-\lambda R_0} + (\lambda r_c + 1) e^{\lambda R_0 - 2\lambda r_c}} \quad \dots(\text{M.11})$$

$$a_2 = \frac{R_0 C_s (\lambda r_c - 1)}{(\lambda r_c - 1) e^{-\lambda R_0} + (\lambda r_c + 1) e^{\lambda R_0 - 2\lambda r_c}} \quad \dots(\text{M.12})$$

as quais, após substituição na equação (M.9), permitem obter a equação do perfil de concentração de oxigénio no interior do biofilme:

$$\frac{C}{C_s} = \frac{R_0}{r} \left[ \frac{(\lambda r_c + 1) e^{\lambda r - 2\lambda r_c} + (\lambda r_c - 1) e^{-\lambda r}}{(\lambda r_c + 1) e^{\lambda R_0 - 2\lambda r_c} + (\lambda r_c - 1) e^{-\lambda R_0}} \right] \quad \dots(\text{M.13})$$

Obs.:  $D_{e,b}$  no biofilme;  $C_s$  dissolvido à superfície.

Por definição de  $\eta$ :

$$\eta = \frac{(-r_p)_{obs}}{(-r_p)_{sup\,erf}} = \frac{(-r_{bio})_{obs}}{k_1 C_s} \quad \dots(\text{M.14})$$

O numerador obtém-se quando se considera a continuidade do fluxo de  $O_2$  na superfície do biofilme; assim à distância  $R_0$  é:

(fluxo difusivo) = (velocidade reaccional química observada)

$$4\pi R_0^2 J \Big|_{r=R_0} = \frac{4}{3} \pi (R_0^3 - r_c^3) \cdot (-r_{bio})_{obs} \quad \left[ \frac{\text{mole}}{s} \right] \quad \dots(\text{M.15})$$

e que  $J_r$  se obtém diferenciando o perfil de concentração no interior da partícula, equação (M.13). Assim:

$$J \Big|_{r=R_0} = -D_{e,b} \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0} \quad \dots(\text{M.16})$$

donde:

$$(-r_{bio})_{obs} = \frac{3R_0^2 D_{e,b}}{(R_0^3 - r_c^3)} \cdot \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0}$$

$$= \frac{3R_0^2 D_{e,b}}{R_0^3 (1 - \beta^3)} \cdot \left. \frac{dC}{dr} \right|_{R_0}$$

$$(-r_{bio})_{obs} = \frac{3D_{e,b}}{R_0 (1 - \beta^3)} \cdot \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0} \quad \dots(\text{M.17})$$

e substituindo na equação (M.14):

$$\eta = \frac{3D_{e,b}}{R_0 (1 - \beta^3) k_1' C_S} \cdot \left( \frac{dC}{dr} \right)_{r=R_0} \quad \dots(\text{M.18})$$

O valor de  $(dC/dr)_{r=R_0}$  obtém-se diferenciando a equação do perfil de concentração intramolecular, equação (M.13), obtendo-se:

$$\left[ \frac{dc}{dr} \right]_{r=R_0} = \frac{C_{S,diss}}{R_0} \left[ \frac{(\lambda r_c + 1)(\lambda R_0 - 1)e^{\lambda R_0 - 2\lambda r_c} - (\lambda r_c - 1)(\lambda R_0 + 1)e^{-\lambda R_0}}{(\lambda r_c + 1)e^{\lambda R_0 - 2\lambda r_c} + (\lambda r_c - 1)e^{-\lambda R_0}} \right] \quad \dots(\text{M.19})$$

Substituindo na equação (M.18) e simplificando, tem-se finalmente:

$$\eta = \frac{3D_{e,b}}{R_0^2 (1 - \beta^3) k_1'} \cdot g(\lambda, r_c) \quad \dots(\text{M.20})$$

em que  $g(\lambda, r_c)$  representa o termo entre [...] na equação (M.19).

Nesta altura convém fazer intervir o módulo de Thiele  $\Phi$  que, para um biofilme de espessura  $\delta$ , se pode definir como:

$$\Phi = \frac{\delta}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} = \frac{R_0 - r_c}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} = \frac{R_0}{3} (1 - \beta) \cdot \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} \quad \dots(\text{M.21})$$

Notar que podem exprimir-se  $\lambda$  e  $r_c$  em função de  $\Phi$  e  $\beta$ :

$$\Phi = \frac{R_0}{3} (1 - \beta) \cdot \sqrt{\frac{k_1'}{D_{e,b}}} = \frac{R_0}{3} (1 - \beta) \lambda \therefore \lambda = (3\Phi)/(R_0 (1 - \beta)) \quad \dots(\text{M.22})$$

$$r_c = R_0 \cdot \frac{r_c}{R_0} = R_0 \beta \quad \dots(\text{M.23})$$

## ANEXO N

### Relação entre $X_{obs}$ e $\beta$

#### 1) Cálculo explícito de $X_{obs}$ (a partir de $SV$ totais):

Em termos de sólidos voláteis totais, o balanço mássico em qualquer instante dá:

$$SVP = SV_{nb} + SV_b + SV_{b,h} + SV_{comp} + SV_{biom} \quad \dots (N.1)$$

Quando  $t \rightarrow \infty$  é:

$$SVP_{\infty} = SV_{nb} + 0 + 0 + SV_{comp,\infty} + SV_{biom,\infty} \quad \dots (N.2)$$

ou seja:

$$SV_i = SV_{nb,0} + SV_{b,0} \quad \dots (N.3)$$

Então:

$$\begin{aligned} X_{obs,\infty} &= \frac{SV_i - SVP_{\infty}}{SV_i} \\ &= \frac{(SV_{nb,0} + SV_{b,0}) - (SV_{nb,\infty} + m_{T,\infty} + m_{z,\infty})}{SV_i} \end{aligned}$$

Assumindo aproximadamente:

$$SV_{nb,0} \approx SV_{nb,\infty}$$

vem:

$$X_{obs,\infty} = \frac{SV_{b,0} - (m_T + m_z)_{\infty}}{SV_i} \quad \dots (N.4)$$

ou seja:

$$X_{obs,\infty} = \beta \frac{m_{A_0} - (m_T + m_z)_{\infty}}{m_{A_0}} \quad \dots (N.5)$$

Mas:

$$m_{A_0} = m_R + m_A + m_T + m_z + m_S \quad (S = CO_2 + H_2O - O_2)$$

que para  $t \rightarrow \infty$ , dá:

$$m_{A_0} = 0 + 0 + m_{T,\infty} + m_{z,\infty} + m_{S,\infty} \quad \dots (N.6)$$

ou seja:

$$m_{A_0} - (m_{T,\infty} + m_{z,\infty}) = m_{S,\infty} \quad \dots (N.7)$$

Substituindo a equação (N.7) na equação (N.5):

$$X_{obs,\infty} = \beta \frac{m_{S,\infty}}{m_{A_0}} \equiv \frac{m_{S,\infty}}{SVi} \quad \dots (N.8)$$

que constitui a sua definição.

## 2) Cálculo explícito de $\beta$ (a partir de $SV_b$ ):

Fazendo um raciocínio análogo ao anterior para o balanço mássico dos sólidos voláteis biodegradáveis, tem-se, em qualquer instante:

$$SV_{b,0} = SV_{b,h} + SV_b + SV_{comp} + SV_{biom} + m_S \quad \dots (N.9)$$

que para  $t \rightarrow \infty$ , dá:

$$SV_{b,0} = 0 + 0 + m_{T,\infty} + m_{z,\infty} + m_{S,\infty} \quad \dots (N.10)$$

e como  $SV_{b,0} \equiv m_{A_0}$ :

$$m_{A_0} = m_{T,\infty} + m_{z,\infty} + m_{S,\infty} \quad \dots (N.11)$$

Então, pela definição de  $\beta$ :

$$\beta = \frac{SV_{b,0}}{SVi} = \frac{m_{T,\infty} + m_{z,\infty} + m_{S,\infty}}{SVi} \quad \dots (N.12)$$

Comparando as equações (N.12) e (N.8) vemos que:

$$X_{obs,\infty} \neq \beta$$

e ainda que:

$$\beta > X_{obs,\infty} \quad \dots (N.13)$$

De facto já foi deduzida a relação:

$$X_{obs,\infty} = \beta \frac{k_2}{k_{234}} \quad \dots (N.14)$$

Uma vez que  $k_2 < k_{234}$ , tinha que ser de facto  $X_{obs,\infty} < \beta$ , o que confirma a equação (N.13).

### OBS:

1. Notar que quando comparámos as equações (N.8) e (N.12) se conclui que:

$$X_{obs,\infty} \neq \beta$$

e que implica portanto que:

$$SV_i - SVP_\infty \neq SV_{b,0}$$

contrariamente ao que se poderia levar a pensar intuitivamente.

Assim em  $X_{obs,\infty}$  apenas intervém a diferença  $(SV_i - SVP_\infty)$  que apenas contabiliza a fracção volatilizada durante o processo de compostagem  $(m_{S,\infty})$ , ao passo que  $SV_{b,0}$  contabiliza, para além desse mesmo  $m_{S,\infty}$ , também  $m_{T,\infty}$  e  $m_{z,\infty}$ , ou seja os três produtos finais duma reacção completa (a  $t = \infty$ ).

A diferença entre  $X_{obs}$  e  $\beta$  resulta das diferenças entre esses dois conceitos:

a)  $X_{obs,\infty}$  é função do que se volatiliza durante o processo:  $SV_i - SVP_\infty = m_{S,\infty}$

b)  $\beta$  é função da parte biodegradável dos SV ( $SV_{b,0}$ ) que para além de  $m_{S,\infty}$  inclui

também  $m_{T,\infty}$  e  $m_{z,\infty}$ .

Se fosse  $X_{obs,\infty} \equiv \beta$ , então a equação (N.14) atrás daria:

$$\frac{k_2}{k_{234}} = 1 \therefore k_2 = k_{234}$$

ou seja:  $k_{34} = 0$ , o que implicaria que não se formava composto nem biomassa.

2. Vem a propósito encontrar também uma relação entre  $X_{obs}$  e  $X_{SV_b}$ . Retomando a equação (N.9) atrás:

$$m_{A_0} = m_R + m_A + m_T + m_z + m_S \quad \dots \text{ (N.9)}$$

donde se tira:

$$m_S = m_{A_0} - m_A - (m_R + m_T + m_z)$$

ou:

$$\frac{m_S}{m_{A_0}} = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}} - \frac{(m_R + m_T + m_z)}{m_{A_0}} \quad \dots (N.15)$$

e atendendo às definições de:

$$\begin{cases} X_{obs} = \frac{m_S}{m_{A_0}} \beta \\ X_{SV_b} = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}} \end{cases} \quad \dots (N.16)$$

a equação (N.10) escreve-se:

$$\frac{X_{obs}}{\beta} = X_{SV_b} - \frac{m_R + m_T + m_z}{m_{A_0}} \quad \dots (N.17)$$

e introduzindo  $(m_R + m_T + m_z)/m_{A_0}$  dado pelas equações integradas (equações (6.30), (6.33) e (6.34) do texto original)

$$X_{obs} = \beta \cdot X_{SV_b} - \beta \left[ \frac{k_1}{k_{234} - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_{234} t}) + \frac{k_{34}}{k_{234}} \cdot f(k, t) \right] \quad \dots (N.18)$$

ou seja, genericamente:

$$X_{obs} = \beta \cdot X_{SV_b} + \phi(k, t) \quad \dots (N.19)$$

em que  $\phi(k, t)$  é a função entre [ ].

A equação (N.18) constitui uma relação entre os três parâmetros discutidos até agora, ou seja, entre  $X_{obs}$ ,  $\beta$  e  $X_{SV_b}$ .

Vejamos o comportamento da equação (N.18) na assíptota  $t \rightarrow \infty$ :

$$e^{-k_1 t} \rightarrow 0$$

$$e^{-k_{234} t} \rightarrow 0$$

$$f(k_1 t) \rightarrow 1$$

logo:

$$\phi(k_1 t) \rightarrow \frac{k_{34}}{k_{234}}$$

Logo:

$$X_{obs,\infty} = \beta \cdot X_{SV_{b,\infty}} - \beta \frac{k_{34}}{k_{234}}$$

Mas  $X_{SV_{b,\infty}} = 1$ , logo:

$$\begin{aligned} X_{obs,\infty} &= \beta - \beta \frac{k_{34}}{k_{234}} \\ &= \beta \left( 1 - \frac{k_{34}}{k_{234}} \right) \\ &= \beta \cdot \frac{k_{234} - k_{34}}{k_{234}} \end{aligned}$$

$$X_{obs,\infty} = \beta \frac{k_2}{k_{234}}, \text{ que já foi deduzida anteriormente.}$$



## ANEXO O

### Resultados preliminares

Nesta secção apresenta-se de uma forma detalhada, os resultados experimentais preliminares dos ensaios laboratoriais de compostagem, de acordo com as condições experimentais resumidas na Tabela 8.3 do texto.

Na forma de tabela (Tabela O.1 à O.3) encontram-se os resultados da análise da fase sólida no decorrer dos ensaios.

Nas Figuras O.1 a O.4 apresentam-se os resultados da análise da fase gasosa, graficados ao longo do tempo para alguns ensaios preliminares. Cada figura diz respeito a um ensaio e é composta por quatro diagramas que representam: a) as condições operacionais (caudal de arejamento, teor de oxigénio e de dióxido de carbono nos gases de exaustão); b) o coeficiente de respiração; c) o volume cumulativo de dióxido de carbono libertado e a conversão de sólidos voláteis; d) o perfil de temperatura e a velocidade reaccional em  $\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}$ .

No Capítulo 9 são apresentadas as expressões de cálculo dos parâmetros tabelados e graficados.

Tabela O.1 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos em compostagem nos ensaios preliminares de pasta e casca de arroz

Preliminares	21P(0)Pre Sem semente		21P(0)Pre Com semente		21C(0)Pre	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Tempo operação (dia)		13		13		13
Massa seca (g)	258	235	272	237	381	289
Teor de humidade (% bs)	54.6	45.4	56	53.2	56	53.2
Teor de sólidos voláteis (% bs)	97.6	98.1	92.9	90.4	85.4	83.6
Massa sólidos voláteis (g)	252	230	252	214	326	242
Conversão SV *		0.06		0.11		0.22
Volume de CO <sub>2</sub> libertado (dm <sup>3</sup> )		16		11		26
pH	8.8	4.22	8.80	3.86	5.40	7.8

\* Para o cálculo dos valores de conversão, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

Tabela O.2 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos em compostagem nos ensaios preliminares de mistura.

21M(0)40	Sem revolvimento		Com revolvimento			
	Início	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim
Tempo operação (dia)		12		3	8	12
Massa seca (R1) (g)	799	514	766	656	494	455
Massa seca (R2) (g)	785	534	762	622	493	452
Teor de humidade (R1) (% bs)	54.6	45.4	56	41.8	47.6	53.2
Teor de humidade (R2) (% bs)	55.2	45.4	56.3	50.5	47.8	49.7
Teor de sólidos voláteis (R1) (% bs)	86.8	80.9	86.7	83.7	81.0	79.8
Teor de sólidos voláteis (R2) (% bs)	86.6	81.1	86.8	83.2	80.1	79.8
Massa sólidos voláteis (R1) (g)	694	416	664	549	400	363
Massa sólidos voláteis (R2) (g)	680	433	662	518	395	361
Conversão SV (R1)		0.40		0.17	0.35	0.38
Conversão SV (R2)		0.36		0.22	0.37	0.39
Volume de CO2 libertado (R1) (dm3)		200		130	213	233
Volume de CO2 libertado (R2.) (dm3)		193		130	215	227
pH (R1)	5.52	5.49	5.50	5.43	7.45	8.07
pH (R2)	7.57	7.34	5.44	5.73	8.05	7.94
21M(0)45	Sem revolvimento		Com revolvimento			
	Início	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim
Tempo operação (dia)		15		4	9	15
Massa seca (R1) (g)	798	569	800	656	543	478
Massa seca (R2) (g)	808	576	809	654	562	497
Teor de humidade (R1) (% bs)	56.7	36.3	56.8	40.7	31.2	46.3
Teor de humidade (R2) (% bs)	56.2	41.4	56.2	35.2	33.8	46.2
Teor de sólidos voláteis (R1) (% bs)	87.0	81.3	87.3	84.2	81.5	80.1
Teor de sólidos voláteis (R2) (% bs)	87.2	81.5	87.1	84.0	81.9	80.6
Massa sólidos voláteis (R1) (g)	695	463	698	552	442	383
Massa sólidos voláteis (R2) (g)	705	469	705	549	461	401
Conversão SV (R1)		0.33		0.21	0.33	0.40
Conversão SV (R2)		0.33		0.22	0.31	0.37
Volume de CO2 libertado (R1) (dm3)		220		136	229	261
Volume de CO2 libertado (R2.) (dm3)		219		143	224	252
pH (R1)	5.39	7.28	5.51	5.9	7.27	7.76
pH (R2)	5.48	7.32	5.54	5.82	7.09	7.79
21M(0)55	Sem revolvimento		Com revolvimento			
	Início	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim
Tempo operação (dia)		13		4	9	13
Massa seca (R1) (g)	775	734	781	773	723	682
Massa seca (R2) (g)	775	704	773	766	728	681
Teor de humidade (R1) (% bs)	57	47.5	57.1	49.1	47.4	44.6
Teor de humidade (R2) (% bs)	57.1	50.9	57.3	49.4	48.1	45.5
Teor de sólidos voláteis (R1) (% bs)	87.1	86.4	87.1	86.6	86.5	86.4
Teor de sólidos voláteis (R2) (% bs)	87.1	86.1	86.8	86.6	86.6	86.6
Massa sólidos voláteis (R1) (g)	675	634	680	669	625	589
Massa sólidos voláteis (R2) (g)	675	606	671	663	630	589
Conversão SV (R1)		0.06		0.02	0.01	0.00
Conversão SV (R2)		0.10		0.01	0.00	0.00
Volume de CO2 libertado (R1) (dm3)		11		18	21	
Volume de CO2 libertado (R2.) (dm3)		20		17	18	
pH (R1)	5.47	4.71	5.49	4.77	4.63	4.54
pH (R2)	5.45	4.88	5.52	4.6	4.56	4.46

NOTA: R1 e R2 diz respeito às réplicas 1 e 2 respectivamente

Tabela 0.3 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos em compostagem nos ensaios preliminares de pasta e mistura com adição de  $\text{CaCO}_3$

Preliminares	21P(10)40		21P(10)50		21M(10)40		21M(10)50	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Tempo operação (dia)		26		26		13		26
Massa seca (g)	428	35	430	35	901	22	926	35
Teor de humidade (% bs)	65.1	256	65.1	200	57	581	57	595
Teor de sólidos voláteis (% bs)	81.0	58.6	81.0	56.2	80.3	40.9	80.3	51
Massa sólidos voláteis (g)	346	73.3	348	64.7	724	70.6	743	61.8
Conversão SV *		188		129		410		368
C-total (% bs)	41.6	0.46	41.6	0.63	38.9	0.43	38.9	0.51
C-total (% bcc)	33.9	34.1	33.9	30.2	35.6	35.3	35.6	32.6
Massa carbono (g)	145	24.3	146	16.3	321	23.7	330	16.8
Variação massa carbono (g)		87		60		205		194
Volume de $\text{CO}_2$ libertado ( $\text{dm}^3$ )		58		85		116		136
Variação massa carbono/ $\text{CO}_2$ (g)		147.0		172.4		278		263
N-Kj (% bs)	0.60	72	0.60	85	1.11	137	1.02	129
C/N (bs)	69.3	1.12	69.3	1.15	34.9	1.05	38.1	1.11
Celulose (% bcc)	73.5	30.4	73.5	26.2	20.5	33.5	20.5	29.4
Hemicelulose (% bcc)	6.3	40.1	6.3	27.0	19.4	21.7	19.4	12.1
Lenhina (% bcc)	0.9	5.0	0.9	3.8	7.9	13.9	7.9	7.8
Açúcares (% bcc)	5.1	0.4	5.1	0.5	5.9	12.1	5.9	6.8
Amido (% bcc)		2.9		3.2	17.0	3.8	17.0	0.9
Gorduras (% bcc)					4.1	1.1	4.1	1.0
Carbono solúvel (%Carb.total)	12.1	0.2	12.1	0.6	9.4	0.6	9.4	0.2
Carbono húmico (% bcc)	1.4	18.4	1.4	19.7	3.4	12.0	3.4	19.3
Ácidos húmicos(%Carb.húmico)	0.8	7.0	0.8	5.1	2.0	10.8	2.0	5.2
Taxa de humificação (AH/AF)	0.01	58.1	0.01	63.1	0.02	48.2	0.02	57.3
Carbono húmico/Carbono total	0.1	1.39	0.1	1.71	0.1	0.93	0.1	1.34
pH	6.8	0.4	6.8	0.6	6.7	0.7	6.7	0.6
Potencial redox (mV)	193	7.9	193	7.7	170	7.4	170	7.9
Teor em compostos orgânicos (celulose+hemicelulose+lenhina+açúcar) (% bcc)	85.8	53	85.8	44	85.4	123	85.4	83
Teor de sólidos voláteis (% bcc)	81.0	48.5	81.0	34.4	80.3	53.1	80.3	28.9
Conversão da celulose *		52.2		34.8		47.3		31.9
Conversão da hemicelulose *		0.63		0.74		0.07		0.33
Conversão dos açúcares *		0.46		0.58		0.37		0.54
Conversão do amido *		0.60		0.56		0.43		0.82
Conversão das gorduras *		0.00		0.00		0.94		0.93
Conversão total ponderada *		0.00		0.00		0.87		0.84
		0.64		0.75		0.38		0.51

\* Para o cálculo dos valores de conversão ou variação de um parâmetro, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

NOTA:

% bcc - % em base de cinza constante – ver Capítulo 9 (RESULTADOS EXPERIMENTAIS) e  
NOTA P.1 do ANEXO P

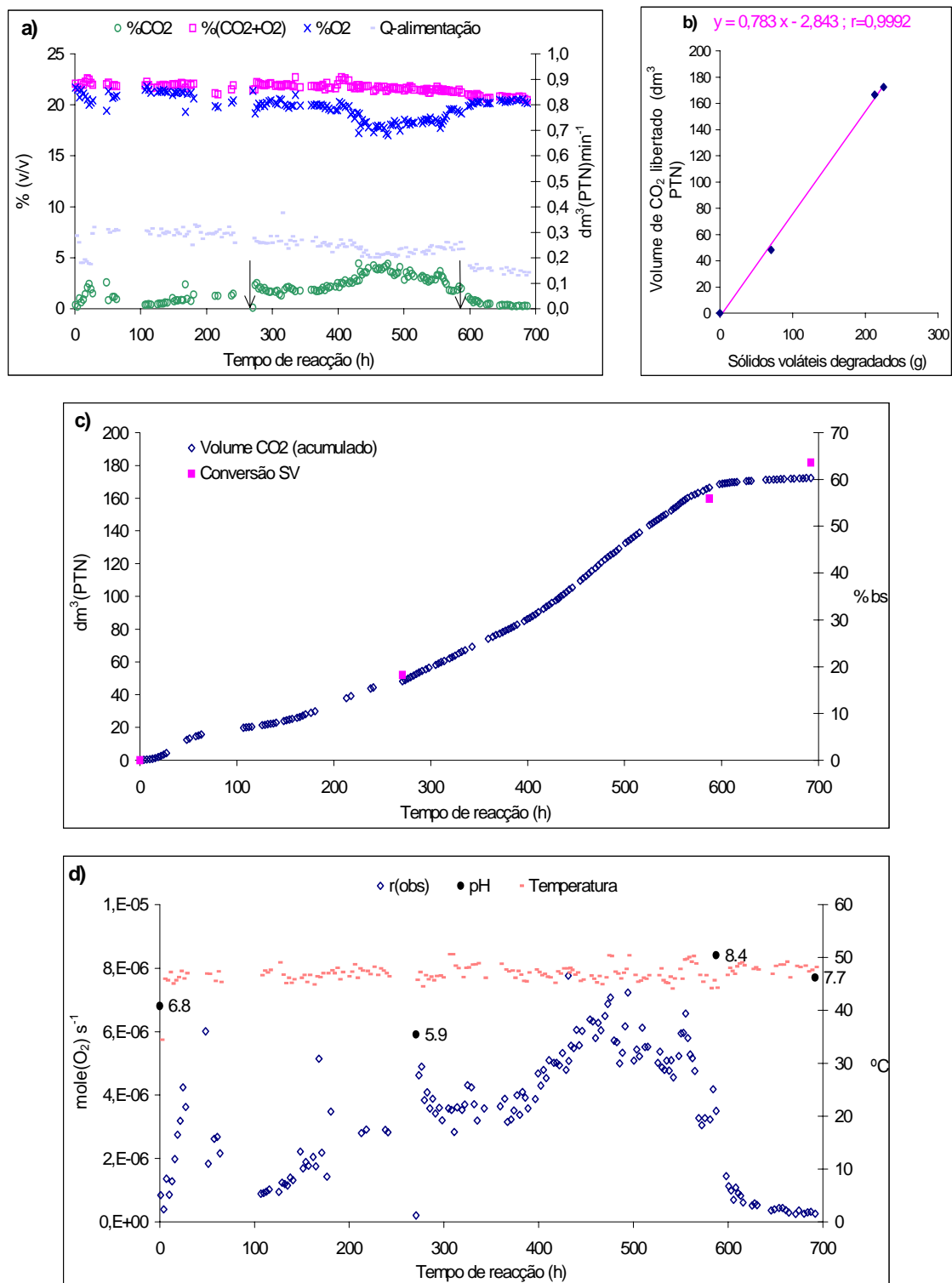


Figura O.1 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(10)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável, temperatura de operação e pH.

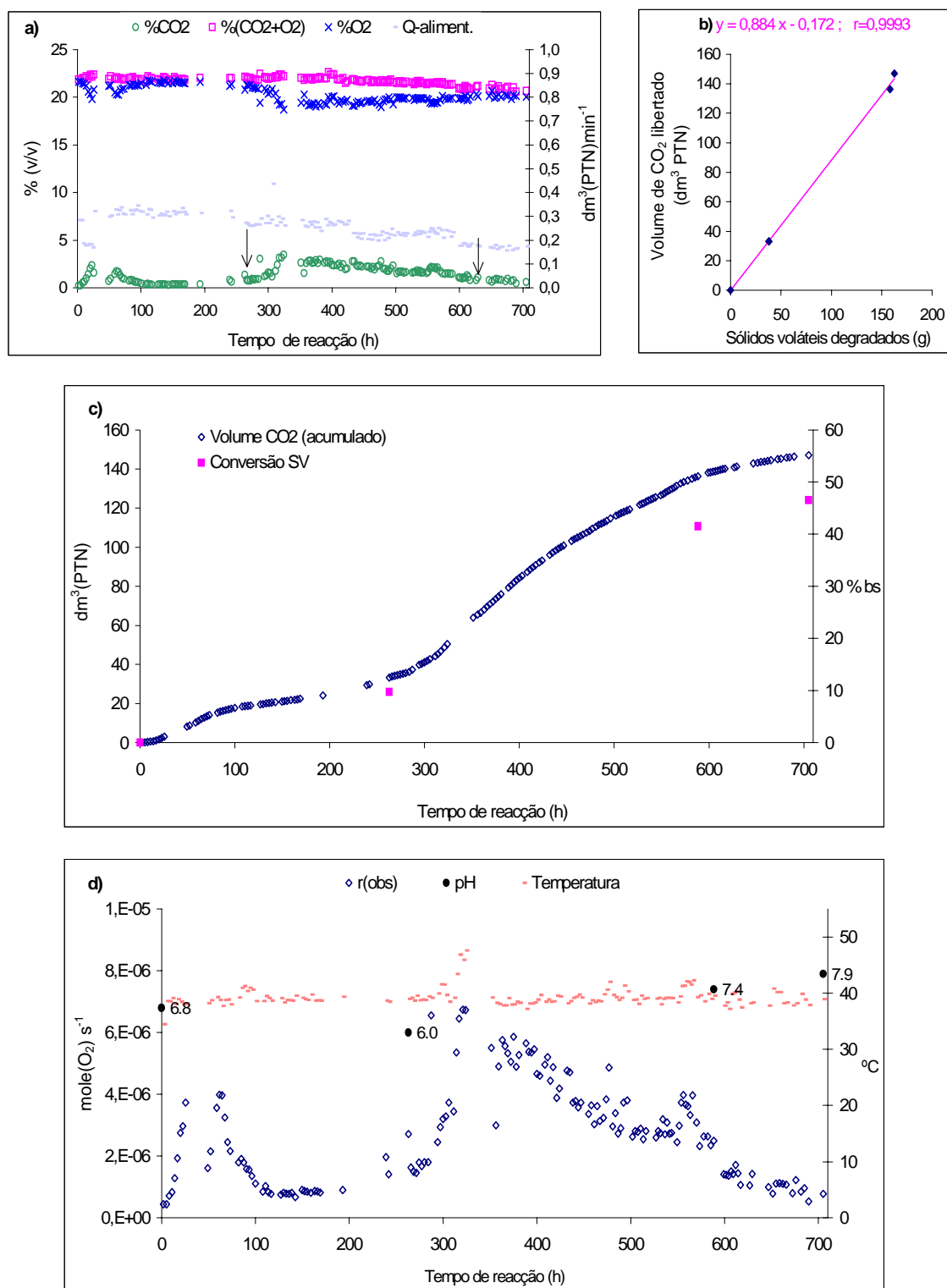


Figura 0.2 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(10)40. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável, temperatura de operação e pH.

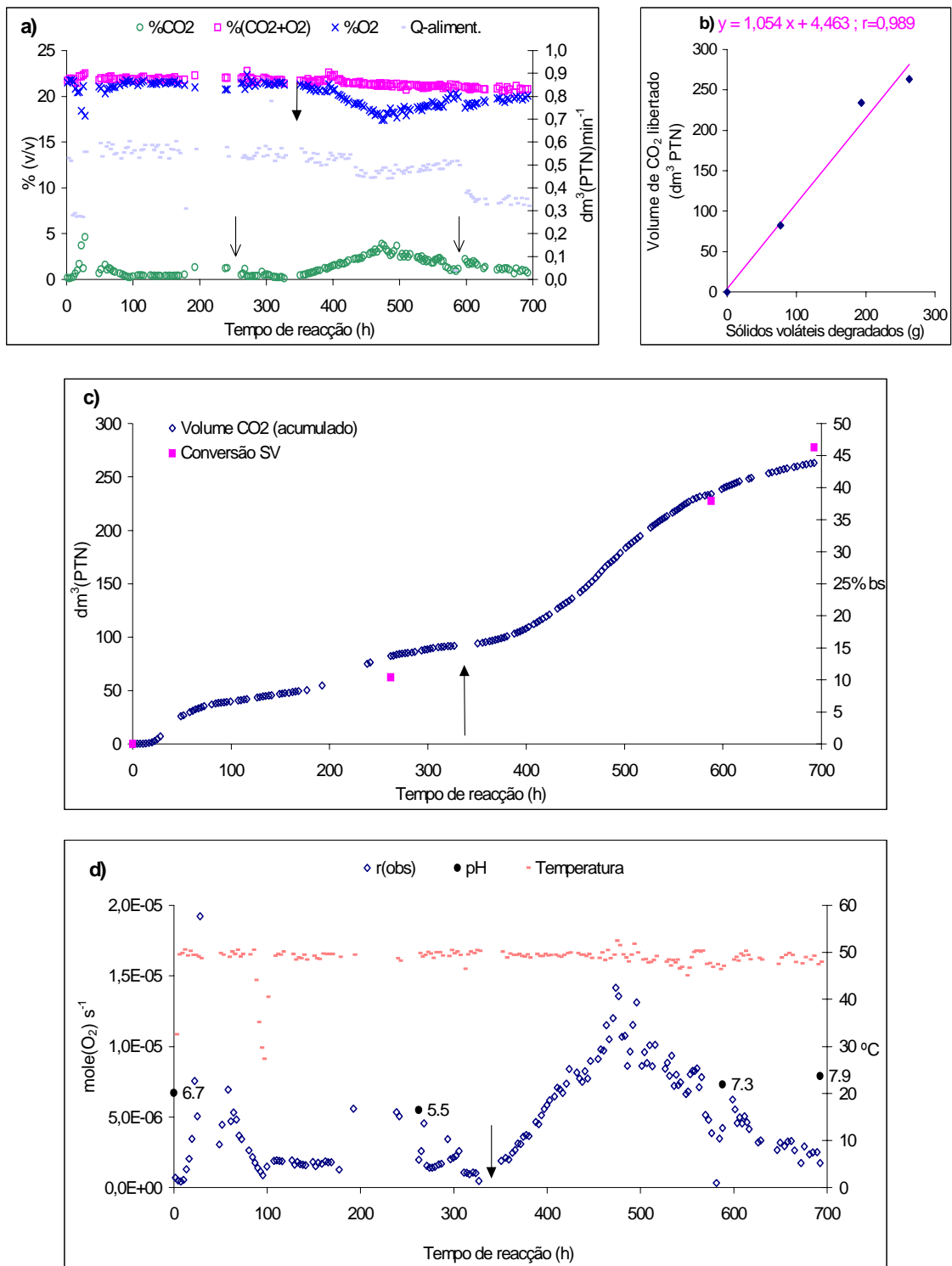


Figura O.3 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(10)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável, temperatura de operação e pH.

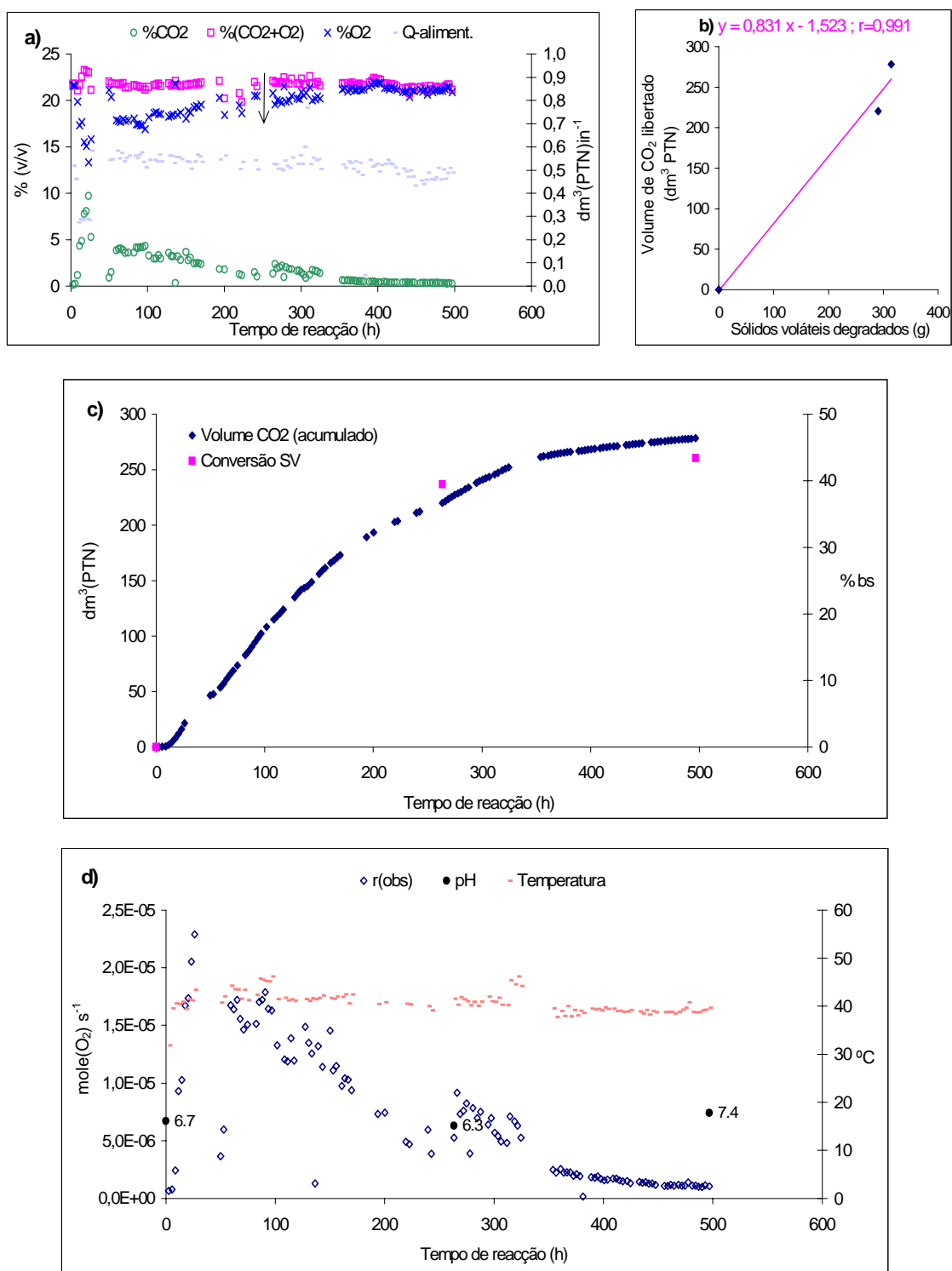


Figura O.4 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(10)40. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável, temperatura de operação e pH.

## ANEXO P

### Resultados finais

Nesta secção apresenta-se de uma forma exaustiva, todos os resultados experimentais dos ensaios laboratoriais de compostagem, de acordo com as condições experimentais resumidas na Tabela 8.3 do texto.

Na forma de tabela (Tabela P.1 à P.4) encontram-se os resultados da análise da fase sólida no decorrer dos ensaios.

Na forma de figuras apresentam-se os resultados da análise da fase gasosa, graficados ao longo do tempo para todos os ensaios finais. Cada figura diz respeito a um ensaio e é composta por quatro diagramas que representam: a) as condições operacionais (caudal de arejamento, teor de oxigénio e de dióxido de carbono nos gases de exaustão); b) o coeficiente de respiração; c) o volume cumulativo de dióxido de carbono libertado e a conversão de sólidos voláteis; d) o perfil de temperatura e a velocidade reaccional em  $\text{mole} \cdot \text{s}^{-1}$ .

No Capítulo 9 são apresentadas as expressões de cálculo dos parâmetros tabelados e graficados.

#### NOTA P.1 – Fracção em base de cinza constante (bcc) – $f'$

Num sistema em que a massa total varia com a reacção, o cálculo do grau de conversão,  $X$ , só é possível usando massas absolutas ou fracções mássicas relativas a uma mesma massa. Por este motivo, define-se arbitrariamente a fracção em base de cinza constante (bcc) ( $f'_{w,n}$ ) como a fracção mássica que se verificaria se a massa total (seca) de sólidos tivesse permanecido constante ( $m_{s,i}$ ).

Para a maioria dos materiais sujeitos a compostagem pode considerar-se que a massa de cinzas permanece constante ao longo do processo. Assim, sendo  $x$  a fracção mássica de cinzas em base seca

$$m_{s,i} \cdot x_i = m_{s,n} \cdot x_n$$



e para qualquer componente,  $w$ ,

$$f'_{w,n} = \frac{m_{w,n}}{m_{s,i}} = \frac{m_{w,n}}{m_{s,n} \frac{x_n}{x_i}} = \frac{m_{w,n}}{m_{s,n}} \frac{x_i}{x_n}$$

$$\boxed{f'_{w,n} = f_{w,n} \frac{x_i}{x_n}}$$

Só nesta base é possível conhecer o verdadeiro grau de conversão,  $X_w$ , ao fim dum instante  $n$

$$X_w = \frac{f_{w,i} \cdot m_{s,i} - f_{w,n} \cdot m_{s,n}}{f_{w,i} \cdot m_{s,i}} = \frac{f_{w,i} - f_{w,n} \left( \frac{m_{s,n}}{m_{s,i}} \right)}{f_{w,i}} = \frac{f_{w,i} - f_{w,n} \left( \frac{x_i}{x_n} \right)}{f_{w,i}}$$

$$\boxed{X_w = \frac{f_{w,i} - f'_{w,n}}{f_{w,i}}}$$

Relembra-se que:

- $n$  - índice relativo ao instante  $t$
- $i$  - índice relativo ao estado inicial do sistema
- $f_w$  - fracção em base seca (bs) de um qualquer componente  $W$
- $f'_w$  - fracção em base de cinza constante (bcc) de um qualquer componente  $W$
- $m_s$  - massa de sólidos secos do sistema

Tabela P.1 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos na compostagem da pasta a diferentes temperaturas

	21 P (25) 30				21 P (25) 40				21 P (25) 50				21 P (25) 60			
	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim
Tempo operação (dia)	0	6	19	29	0	5	17	31	0	5	17	31	0	6	19	29
Massa seca (g)	495	489	396	265	528	494	375	271	531	499	409	345	504	500	464	408
Teor de humidade (% bs)	64,5	63,2	65,6	68,4	62,3	60,8	64,3	63,8	62,3	61,9	60,3	55	64	59,4	61	64,5
Teor de sólidos voláteis (% bs)	74,4	70,5	59,9	47,3	73,4	71,6	66,9	53,6	73,4	71,3	66,1	60,8	74,4	72,5	67,6	67
Massa sólidos voláteis (g)	368	345	237	125	387	354	251	145	390	356	271	210	375	363	314	273
Conversão dos SV *		0,06	0,32	0,62		0,09	0,31	0,57		0,09	0,26	0,39		0,03	0,11	0,17
C-total (% bs)	41,6	33,2	25,5	24,7	41,6	30,6	29,9	26,6	41,6	30,6	29,9	29,5	41,6	33,4	29,9	25,0
C-total (% bcc)	31,1	28,8	16,3	12,0	30,7	28,7	24,0	15,2	30,7	28,4	23,5	20,0	31,1	31,1	23,6	19,4
Massa carbono (g)	206	162	101	66	162	151	112	72	163	153	122	102	210	167	138	102
Variação massa carbono (g) *		43	95	113		11	50	90		10	41	61		43	71	108
Volume de CO2 libertado (dm3)		12	90	161		27	92	165		28	82	115		10	30	42
Massa carbono libertada/CO2 (g)		6	44	79		13	45	81		14	40	56		5	15	21
N-Kj (% bs)	0,60	1,14	1,15	1,17	0,60	0,54	1,06	1,07	0,60	0,56	0,89	1,01	0,60	1,10	1,16	1,12
C/N	69	29,1	22,2	21,2	69,7	57,1	28,2	24,9	69,7	55,1	33,4	29,3	69	30	26	22
Celulose (% bcc)	67,5	49,9	21,1	10,5	66,6	67,9	44,5	25,4	66,6	65,4	49,7	38,0	67,5	57,4	43,1	44,6
Hemicelulose (% bcc)	5,8	4,9	5,1	6,9	5,7	5,8	6,0	4,4	5,7	5,7	4,2	6,0	5,8	5,0	4,9	3,5
Lenhina (% bcc)	0,8	0,8	0,5	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	1,5	1,7	1,1
Açúcares (% bcc)	4,8	4,7	3,3	3,1	4,7	4,0	2,2	1,3	4,7	2,7	1,6	1,6	4,8	5,1	4,0	4,4
Carbono solúvel (%Carb.total)	12,1	5,4	21,6	9,4	12,1	7,4	16,1	21,5	12,1	6,2	13,5	20,3	12,1	0,8	3,5	4,5
Carbono húmico (% bcc)	1,3	1,0	0,1	2,6	1,3	2,4	2,9	5,3	1,3	1,2	2,0	4,6	1,3	0,5	0,3	0,2
Ácidos húmicos(%Carb.húmico)	1,7		25,0	28,0	0,8	4,4	25,0	47,9	0,8	8,3	27,3	53,6	0,8		66,7	66,7
Taxa de humificação (AH/AF)	0,01		0,33	0,39	0,01	0,05	0,33	0,92	0,01	0,09	0,37	1,15	0,01		2,00	2,00
Carbono húmico/Carbono total	0,04	0,04	0,01	0,22	0,04	0,08	0,12	0,35	0,04	0,04	0,08	0,23	0,04	0,02	0,01	0,01
pH	7,1	6,2	7,4	7,9	7,1	6,3	7,8	8,5	7,1	6,2	7,7	7,4	7,1	6,2	6,1	7,9
Potencial redox (mV)	193	102	66	65	171	121	46	80	171	116	102	113	193	127	162	71
Teor em compostos orgânicos (celulose +hemicelulose+lenhina+açúcar) (% bcc)	79,0	60,3	30,0	21,3	77,9	78,5	53,4	31,9	77,9	74,5	56,2	46,3	79,0	69,0	53,9	53,6
Teor de sólidos voláteis (% bcc)	74,4	61,2	38,2	23,0	73,3	67,1	53,8	30,7	73,3	66,1	51,9	41,3	74,4	67,5	53,4	52,0
Conversão da celulose *		0,16	0,59	0,81		0,00	0,36	0,61		0,00	0,21	0,37		0,09	0,21	0,23
Conversão dos açúcares *		0,00	0,08	0,19		0,15	0,47	0,73		0,43	0,40	0,64		0,00	0,00	0,00
Conversão de celulose + açúcares *		0,14	0,54	0,75		0,00	0,36	0,60		0,03	0,22	0,38		0,08	0,19	0,20

\* Para o cálculo dos valores de conversão ou variação de um parâmetro, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

Tabela P.2 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos na compostagem da mistura a diferentes temperaturas

	21M(25)30				21M(25)40				21M(25)50				21M(25)60			
	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim
Tempo operação (dia)	0	6	19	28	0	6	16	31	0	5	17	31	0	6	19	28
Massa seca (g)	1004	817	653	587	1062	816	645	580	1060	842	675	573	995	851	628	560
Teor de humidade (% bs)	55,3	52,1	55,2	52,5	53	44,8	51,9	48,5	53	46,7	43,7	48,4	55,3	47,3	45,2	49,9
Teor de sólidos voláteis (% bs)	70,9	65,8	60,1	60,1	71,4	65,2	59,5	57,7	71,4	65,3	58,4	53,2	70,9	67,3	58,4	56,7
Massa sólidos voláteis (g)	639	470	369	353	673	454	359	335	674	474	366	305	626	497	341	318
Conversão SV *		0,24	0,41	0,45		0,30	0,46	0,51		0,27	0,45	0,53		0,19	0,44	0,50
C-total (% bs)	38,9	31,3	30,5	32,7	38,9	31,1	34,9	29,2	38,9	27,1	32,8	31,0	38,9	31,0	33,8	32,4
C-total (% bcc)	31,4	26,6	22,2	23,8	31,4	25,6	24,6	19,7	31,4	22,3	22,6	18,9	31,4	27,5	23,6	21,8
Massa carbono (g)	316	255	199	192	336	254	225	169	336	228	222	177	313	263	212	181
Varição massa carbono (g)		60	117	124		82	111	167		108	114	158		50	101	131
Volume de CO2 libertado (dm3)	0,00	128	246	268	0	151	252	285	0	138	259	301	0	88	272	299
Massa carbono libertada/CO2 (g)	0	63	121	131	0	74	124	140	0	68	127	148	0	43	133	147
N-Kj (% bs)	1,23	1,14	1,15	1,17	1,23	1,24	1,28	1,21	1,23	1,08	1,14	1,06	1,23	1,10	1,16	1,12
N-NH3 (% bs)	0,046	0,130	0,280	0,391	0,046	0,062	0,250	0,220	0,046	0,087	0,343	0,340	0,046	0,090	0,313	0,148
Proteína (%bcc)	5,7	5,1	3,8	3,4	5,7	5,8	4,3	4,0	5,7	4,9	3,3	2,8	5,7	5,3	3,5	3,9
C/N (bs)	32	27	27	28	32	25	27	24	32	25	29	29	32	28	29	29
Celulose (% bcc)	18,1	18,5	17,8	18,1	18,3	19,1	20,8	17,8	18,3	18,0	19,4	17,4	18,1	18,5	13,1	16,3
Hemicelulose (% bcc)	17,1	11,2	12,3	11,8	17,2	14,4	12,0	8,4	17,2	14,3	12,4	8,0	17,1	15,1	10,4	9,0
Lenhina (% bcc)	7,0	9,7	10,7	11,4	7,1	14,7	11,2	7,6	7,1	11,5	12,1	7,3	7,0	12,8	11,1	8,6
Açúcares (% bcc)	5,2	2,7	3,2	4,6	5,2	3,7	2,3	5,5	5,2	4,0	2,4	3,7	5,2	2,4	2,9	3,7
Amido (% bcc)	15,0	11,1	5,3	1,6	15,1	6,7	2,6	1,2	15,1	6,8	3,4	0,9	15,0	9,1	3,6	1,5
Gorduras (%bcc)	3,64	1,12	0,55	0,19	3,66	1,27	0,20	0,17	3,66	1,15	0,32	0,21	3,66	1,75	0,24	0,09
Carbono solúvel (%Carb.total)	9,4	10,0	2,8	3,6	9,4	12,8	17,3	19,9	9,4	17,3	21,7	17,1	9,4	7,4	4,7	3,3
Carbono húmico (%bcc)	3,0	5,0	3,5	3,6	3,1	5,9	4,7	5,3	3,1	6,3	3,8	5,3	3,0	5,2	4,1	1,8
Ácidos húmicos(%Carb.húmico)	2,0	1,1	9,8	28,8	2,0	9,1	28,3	53,8	2,0	11,8	33,3	56,3	2,0	5,7	7,4	13,0
Taxa de humificação (AH/AF)	0,02	0,01	0,11	0,40	0,02	0,10	0,39	1,16	0,02	0,13	0,50	1,29	0,02	0,06	0,08	0,15
Carbono húmico/Carbono total	0,12	0,19	0,16	0,15	0,12	0,23	0,19	0,27	0,12	0,28	0,17	0,28	0,12	0,19	0,18	0,08
pH	6,11	6,43	7,42	8,02	6,85	6,39	7,91	8,34	6,85	6,13	7,74	7,42	6,11	6,13	6,75	7,85
Potencial redox (mV)	170	-174	68	137	242	-245	148	96	242	-177	81	107	170	116	165	71
Teor em compostos orgânicos (% bcc)	71,7	59,5	53,6	51,0	72,2	65,6	53,5	44,7	72,2	60,5	53,3	40,3	71,8	65,0	44,8	43,0
Teor de sólidos voláteis (% bcc)	70,9	56,0	43,9	43,8	71,4	53,6	42,0	39,0	71,4	53,8	40,2	36,7	70,9	59,9	40,9	38,1
Conversão da proteína *		0,14	0,37	0,47		0,06	0,29	0,35		0,18	0,44	0,55		0,10	0,40	0,36
Conversão da celulose *		0,02	0,05	0,08		0,02	0,00	0,07		0,05	0,00	0,08		0,02	0,29	0,14
Conversão da hemicelulose *		0,37	0,33	0,39		0,22	0,35	0,56		0,20	0,29	0,57		0,15	0,41	0,51
Conversão dos açúcares *		0,51	0,42	0,24		0,34	0,59	0,06		0,27	0,55	0,36		0,56	0,48	0,35
Conversão do amido *		0,20	0,66	0,91		0,58	0,85	0,93		0,56	0,79	0,95		0,32	0,77	0,91
Conversão da gordura *		0,70	0,86	0,96		0,67	0,95	0,96		0,70	0,92	0,95		0,54	0,94	0,98
Conversão total ponderada *		0,22	0,34	0,41		0,25	0,36	0,43		0,25	0,34	0,48		0,19	0,45	0,46

\* Para o cálculo dos valores de conversão ou variação de um parâmetro, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

**Tabela P.3 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos na compostagem da mistura a 30° C e diferentes teores de oxigénio no arejamento**

Mistura a 30 °C	10M(25)30			21M(25)30				21M(25)30				30M(25)30			50M(25)30		
	Início	amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	amost.	Fim	Início	amost.	Fim
Tempo operação (dia)	0	5	13	0	5	13	28	0	5	13	21	0	5	13	0	5	13
Massa seca (g)	983	835	700	983	850	717	636	997	875	733	666	1022	844	712	1015	814	688
Teor de humidade (% bs)	56,3	45,9	55,1	56,5	49,6	53	55,5	55,8	48,2	51,8	57,8	56,3	48	55,6	54,5	46,7	50,5
Teor de sólidos voláteis (% bs)	70,9	65,6	61,0	70,9	65,2	61,2	60,1	70,9	65,8	61,8	61,0	70,9	64,9	60,7	70,9	65,6	60,7
Massa sólidos voláteis (g)	697	548	427	697	554	439	382	707	576	453	406	724	547	432	720	534	418
Conversão SV *		0,21	0,36		0,21	0,35	0,41		0,18	0,33	0,38		0,24	0,38		0,26	0,39
C-total (% bs)	38,9	34,7	36,1	38,9	31,9	30,1		38,9	31,0	30,5		38,9	35,2	33,8	38,9	36,1	32,5
C-total (% bcc)	31,4	29,3	26,9	31,4	26,7	22,6		31,4	26,4	23,3		31,4	29,2	25,0	31,4	30,5	24,1
Massa carbono (g)	309	289	253	309	272	216		313	271	224		321	297	240	319	294	224
Variação massa carbono (g)		20	57		38	94			42	90			25	81		26	96
Volume de CO2 libertado (dm3)		154	248		157	264	311		150	254	288		171	267		160	250
Massa carbono libertada/CO2 (g)		76	121		77	130	153		74	125	141		84	131		78	123
N-Kj (% bs)	1,23	0,89	0,76	1,23	0,81	0,93		1,23	0,84	0,88		1,23	0,75	0,67	1,23	0,91	0,85
Proteína (%bcc)	5,7	3,9	3,2	5,7	3,7	3,2		5,7	3,9	3,2		5,7	3,6	2,8	5,7	3,8	3,5
C/N (bs)	32	39	48	32	39	33		32	37	35		32	47	50	32	40	38
Celulose (% bcc)	27,6	29,6	27,5	27,6	22,5	20,6		27,6	20,7	21,7		27,6	28,3	29,0	27,6	28,3	24,2
Hemicelulose (% bcc)	16,3	14,9	13,1	16,3	12,1	11,0		16,3	11,6	11,5		16,3	14,5	11,4	16,3	14,2	11,1
Lenhina (% bcc)	6,9	7,3	6,5	6,9	6,1	5,2		6,9	7,6	5,0		6,9	7,3	5,9	6,9	5,7	6,8
Amido (% bcc)	15,0	7,0	2,0	15,0	9,0	1,6		15,0	8,9	1,7		15,0	2,9	1,0	15,0	2,0	1,0
Gorduras (%bcc)	3,64	0,39	0,12	3,64	0,86	0,43		3,64	0,85	0,43		3,64	0,24	0,15	3,64	0,92	0,43
Carbono húmico (%bcc)	3,0	7,8	3,1	3,0	7,2	5,0	5,4	3,0	7,5	5,0	5,8	3,0	7,0	2,9	3,0	5,4	4,3
Ácidos húmicos(%Carb.húmico)	2,0	2,5	19,5	2,0	2,4	14,7	23,3	2,0	2,3	14,9	22,2	2,0	8,5	22,0	2,0	6,2	22,0
Taxa de humificação (AH/AF)	0,02	0,03	0,24	0,02	0,02	0,17	0,30	0,02	0,02	0,18	0,29	0,02	0,09	0,28	0,02	0,07	0,28
Carbono húmico/Carbono total	0,10	0,27	0,11	0,10	0,27	0,22		0,10	0,28	0,22		0,10	0,24	0,11	0,10	0,18	0,18
Condutividade (mS cm-1)	0,082	0,145	0,109	0,094	0,16	0,169	0,12	0,094	0,172	0,17	0,102	0,082	0,14	0,104	0,082	0,128	0,095
pH	6,80	7,00	8,33	6,80	7,22	7,63	8,60	6,80	7,14	7,46	8,01	6,80	6,97	8,08	6,80	6,61	8,36
Potencial redox (mV)	177	-88	161	177	-174	217	179	177	-182	191	163	177	-129	147	177	72	169
Teor em compostos orgânicos (% bcc)	80,4	63,2	52,4	80,4	54,3	42,0		80,3	53,7	43,5		80,3	56,7	50,3	80,3	55,0	46,9
Teor de sólidos voláteis (% bcc)	70,9	55,5	45,5	71,4	54,5	45,9		71,4	56,0	47,1		70,9	53,8	44,9	70,9	55,5	44,9
Conversão da proteína *		0,31	0,45		0,34	0,44			0,29	0,45			0,38	0,52		0,36	0,42
Conversão da celulose *		0,00	0,00		0,16	0,25			0,23	0,22			0,00	0,00		0,03	0,14
Conversão da hemicelulose *		0,08	0,20		0,23	0,32			0,26	0,29			0,12	0,32		0,17	0,34
Conversão do amido *		0,53	0,87		0,38	0,89			0,38	0,89			0,81	0,94		0,87	0,94
Conversão do gordura *		0,89	0,97		0,76	0,88			0,76	0,89			0,93	0,96		0,76	0,89
Conversão total ponderada *		0,17	0,32		0,26	0,44			0,29	0,42			0,27	0,35		0,30	0,41

\* Para o cálculo dos valores de conversão ou variação de um parâmetro, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

Tabela P.4 – Resumo dos resultados da análise dos sólidos na compostagem da mistura a 50° C e diferentes teores de oxigénio no arejamento

Mistura a 50°C	10M(25)50			21M(25)50				21M(25)50				30M(25)50			50M(25)50		
	Início	amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	1ª amost.	2ª amost.	Fim	Início	amost.	Fim	Início	amost.	Fim
Tempo operação (dia)	0	5	13	0	5	13	28	0	5	13	21	0	5	13	0	5	13
Massa seca (g)	976	778	671	990	761	670	591	1001	775	682	582	974	773	670	994	773	652
Teor de humidade (% bs)	56,3	42	55,4	56,1	47,1	53,2	54,8	55,7	42,7	52,7	59,3	56,3	49,1	58,4	55,6	41	55,5
Teor de sólidos voláteis (% bs)	70,9	63,0	59,4	70,9	60,6	58,8	57,5	70,9	61,4	58,7	58,6	70,9	63,4	59,4	70,9	63,1	59,8
Massa sólidos voláteis (g)	692	490	399	702	461	394	340	710	476	400	341	691	490	398	704	487	390
Conversão SV *		0,29	0,40		0,34	0,42	0,48		0,33	0,42	0,49		0,29	0,40		0,31	0,42
C-total (% bs)	38,9	32,9	36,0	38,9	31,4	28,7		38,9	31,2	29,1		38,9	36,0	37,8	38,9	36,5	31,9
C-total (% bcc)	31,4	25,9	25,8	31,4	23,2	20,2		31,4	23,5	20,5		31,4	28,6	27,1	31,4	28,8	23,1
Massa carbono (g)	307	256	242	311	239	192		315	241	198		306	278	253	312	282	208
Variação massa carbono (g)	0	51	65		73	119			73	117			28	54		31	105
Volume de CO2 libertado (dm3)	0,00	210	283		255	334	379		234	301	323		224	308		203	308
Massa carbono libertada/CO2 (g)	0	103	139		125	164	186		115	147	158		110	151		100	151
N-Kj (% bs)	1,23	0,86	0,77	1,23	1,20	1,11		1,23	1,10	1,13		1,23	0,80	0,53	1,23	0,90	0,80
Proteína (%bcc)	5,7	3,8	3,2	5,7	4,9	4,1		5,7	4,6	4,1		5,7	3,6	2,2	5,7	3,8	3,1
C/N (bs)	32	38	47	32	26	26		32	28	26		32	45	71	32	40	40
Celulose (% bcc)	27,6	25,3	28,3	27,6	20,4	19,0		27,6	20,7	18,9		27,6	28,6	30,1	27,5	26,7	24,6
Hemicelulose (% bcc)	16,3	14,1	11,1	16,3	11,3	9,9		16,3	11,3	9,3		16,3	13,2	12,2	16,3	11,8	11,2
Lenhina (% bcc)	6,9	5,0	6,6	6,9	5,9	5,8		6,9	5,8	5,8		7,0	7,9	6,5	7,0	6,5	5,8
Amido (% bcc)	15,0	2,3	1,1	15,0	5,4	1,2		15,0	5,6	1,3		15,0	2,6	1,3	15,0	1,9	1,0
Gorduras (%bcc)	3,64	0,84	0,12	3,64	0,69	0,17		3,64	0,68	0,15		3,64	0,87	0,06	3,64	0,57	0,10
Carbono húmico (%bcc)	3,0	5,1	2,7	3,0	5,2	3,9	4,1	3,0	5,6	3,7	4,1	3,0	5,3	2,7	3,0	4,7	3,5
Ácidos húmicos(%Carb.húmico)	2,0	9,3	40,0	2,0	22,5	47,3	51,4	2,0	25,7	47,2	52,7	2,0	19,6	41,2	2,0	16,0	37,0
Taxa de humificação (AH/AF)	0,02	0,10	0,67	0,02	0,29	0,90	1,06	0,02	0,35	0,89	1,11	0,02	0,24	0,70	0,02	0,19	0,59
Carbono húmico/Carbono total	0,10	0,20	0,10	0,10	0,22	0,19		0,10	0,24	0,18		0,10	0,19	0,10	0,10	0,17	0,15
Condutividade (mS cm-1)	0,082	0,124	0,09	0,094	0,147	0,142	0,082	0,094	0,138	0,14	0,093	0,082	0,109	0,092	0,082	0,115	0,099
pH	6,80	7,18	8,03	6,80	7,26	7,76	8,35	6,80	7,27	7,83	7,82	6,80	7,45	8,00	6,80	6,40	8,38
Potencial redox (mV)	177	70	169	177	116	219	162	177	110	198	159	177	72	188	177	114	152
Teor em compostos orgânicos (% bcc)	80,4	51,3	50,4	80,4	48,5	40,2		80,4	48,8	39,5		80,5	56,8	52,4	80,3	51,2	45,7
Teor de sólidos voláteis (% bcc)	70,9	49,5	42,6	71,4	44,8	41,5		71,4	46,3	41,4		70,9	50,4	42,6	70,9	49,8	43,3
Conversão da proteína *		0,32	0,45		0,10	0,28			0,17	0,27			0,36	0,62		0,34	0,49
Conversão da celulose *		0,00	0,00		0,23	0,32			0,23	0,31			0,00	0,00		0,04	0,14
Conversão da hemicelulose *		0,13	0,31		0,28	0,40			0,29	0,43			0,19	0,26		0,29	0,35
Conversão do amido *		0,84	0,93		0,63	0,92			0,62	0,92			0,83	0,91		0,87	0,94
Conversão do gordura *		0,77	0,97		0,80	0,96			0,81	0,96			0,76	0,98		0,85	0,97
Conversão total ponderada *		0,30	0,34		0,33	0,48			0,34	0,48			0,28	0,31		0,34	0,42

\* Para o cálculo dos valores de conversão ou variação de um parâmetro, foram consideradas (descontadas) as massas das amostragens intermédias.

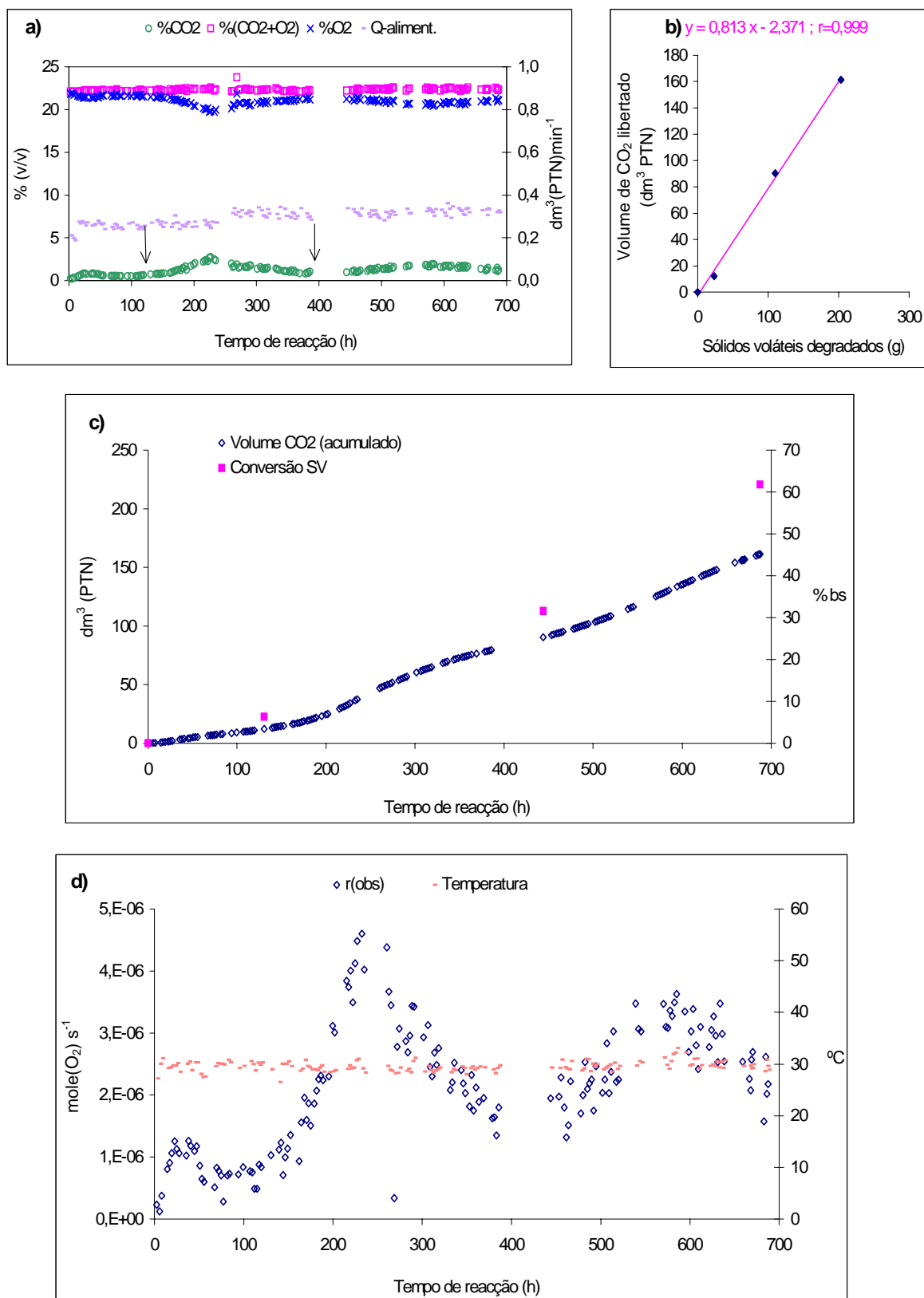


Figura P.1 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(25)30. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

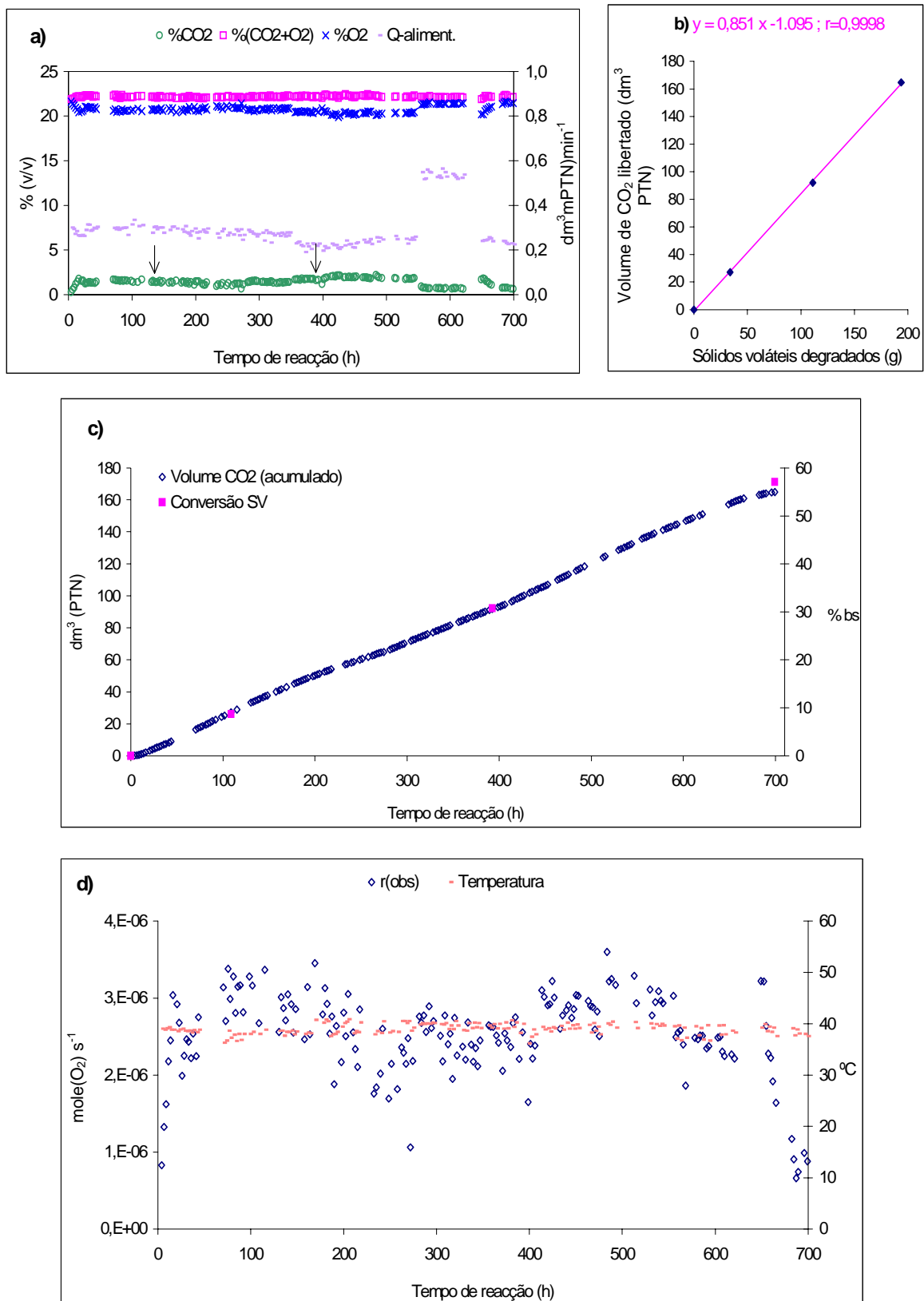


Figura P.2 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(25)40. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

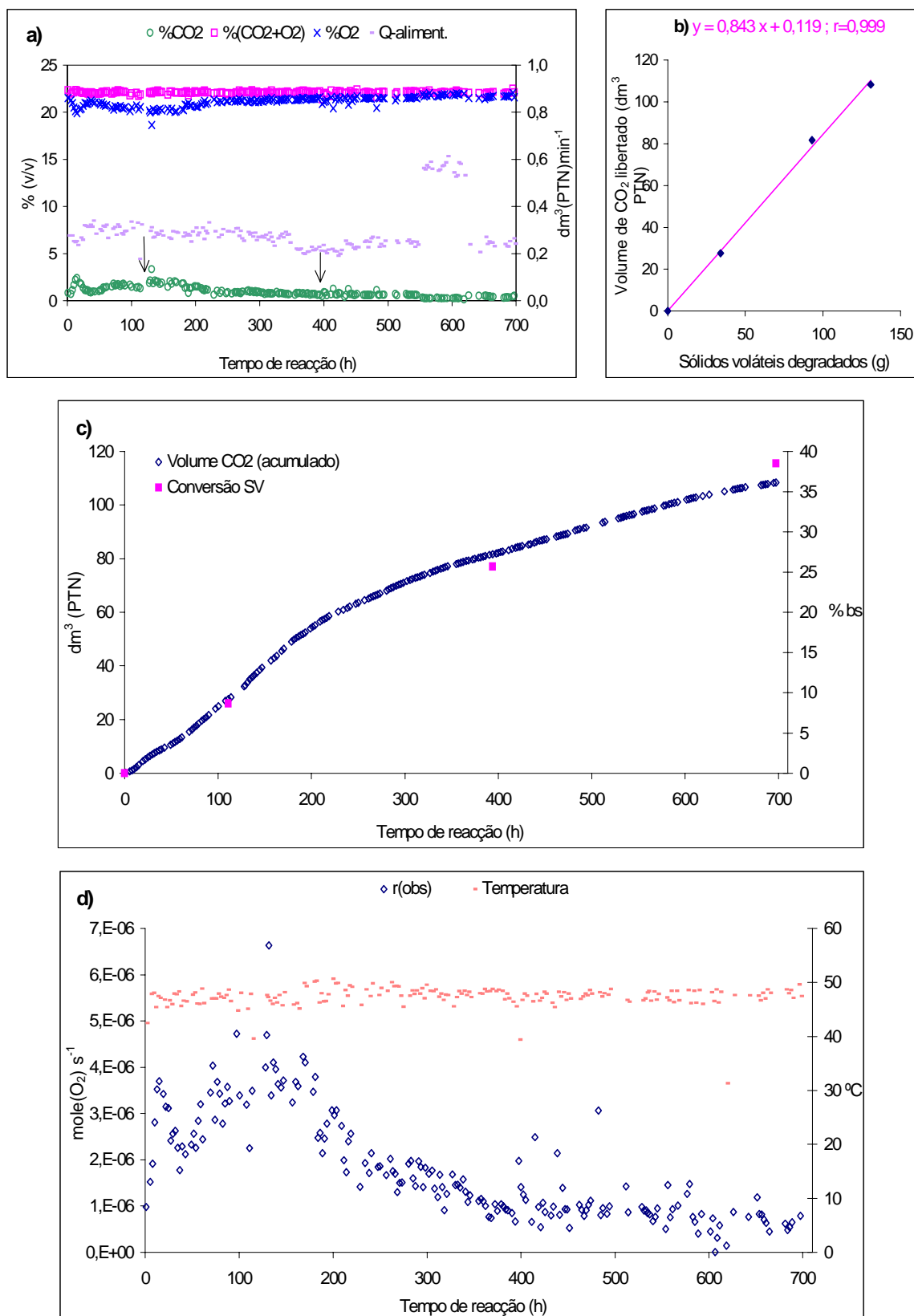


Figura P.3 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(25)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.



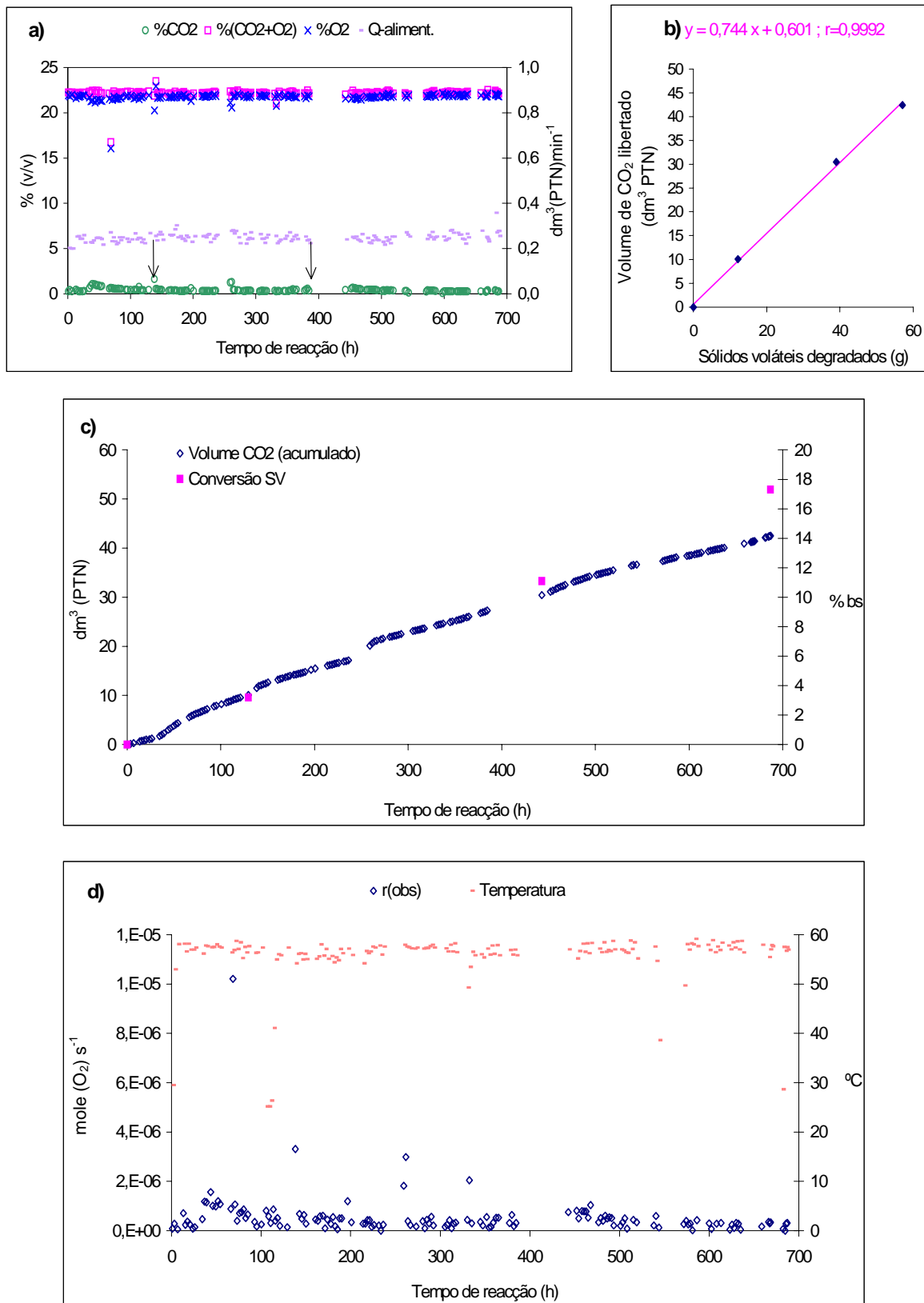


Figura P.4 – Resultados de compostagem no ensaio 21P(25)60. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

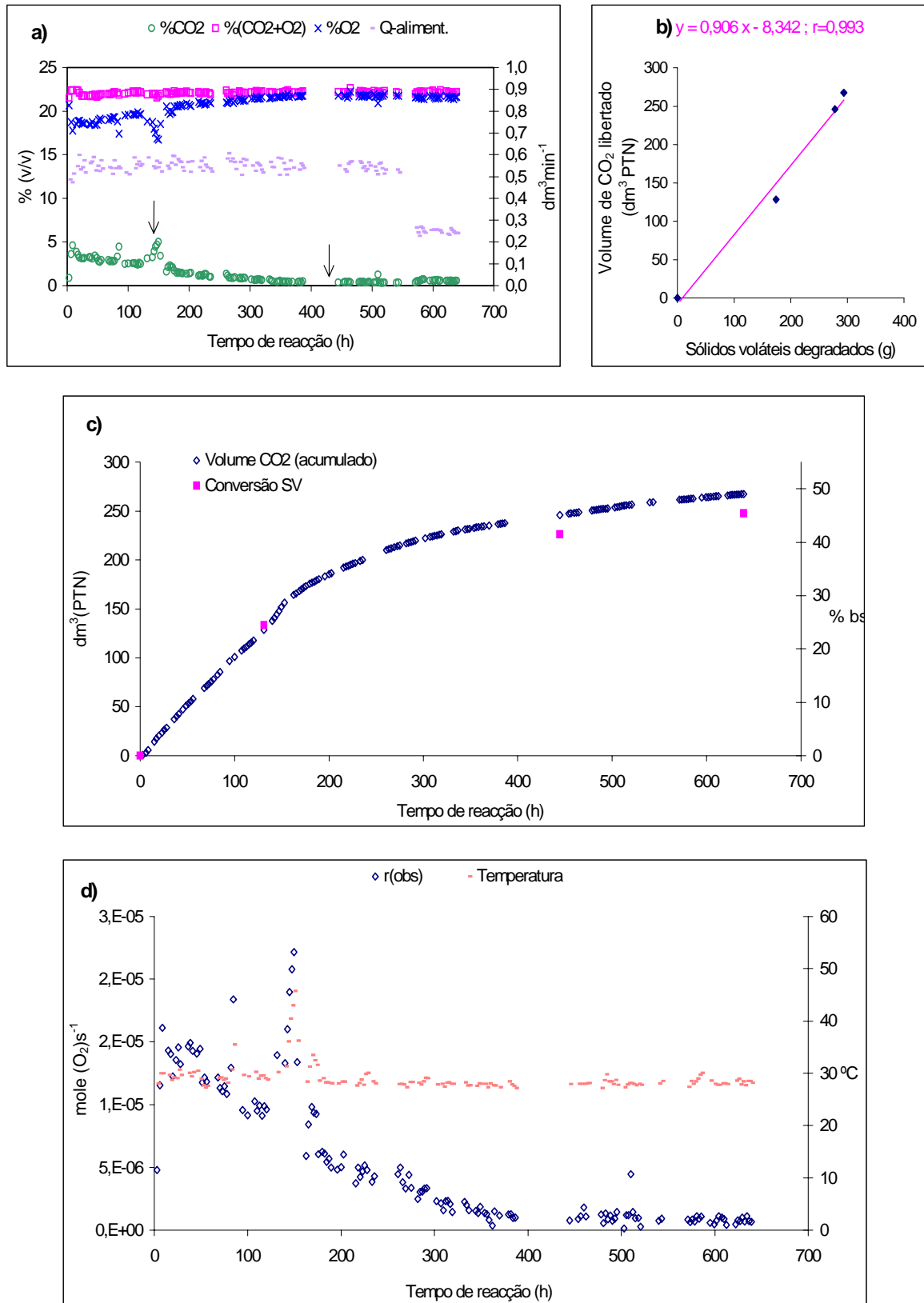


Figura P.5 - Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)30A. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

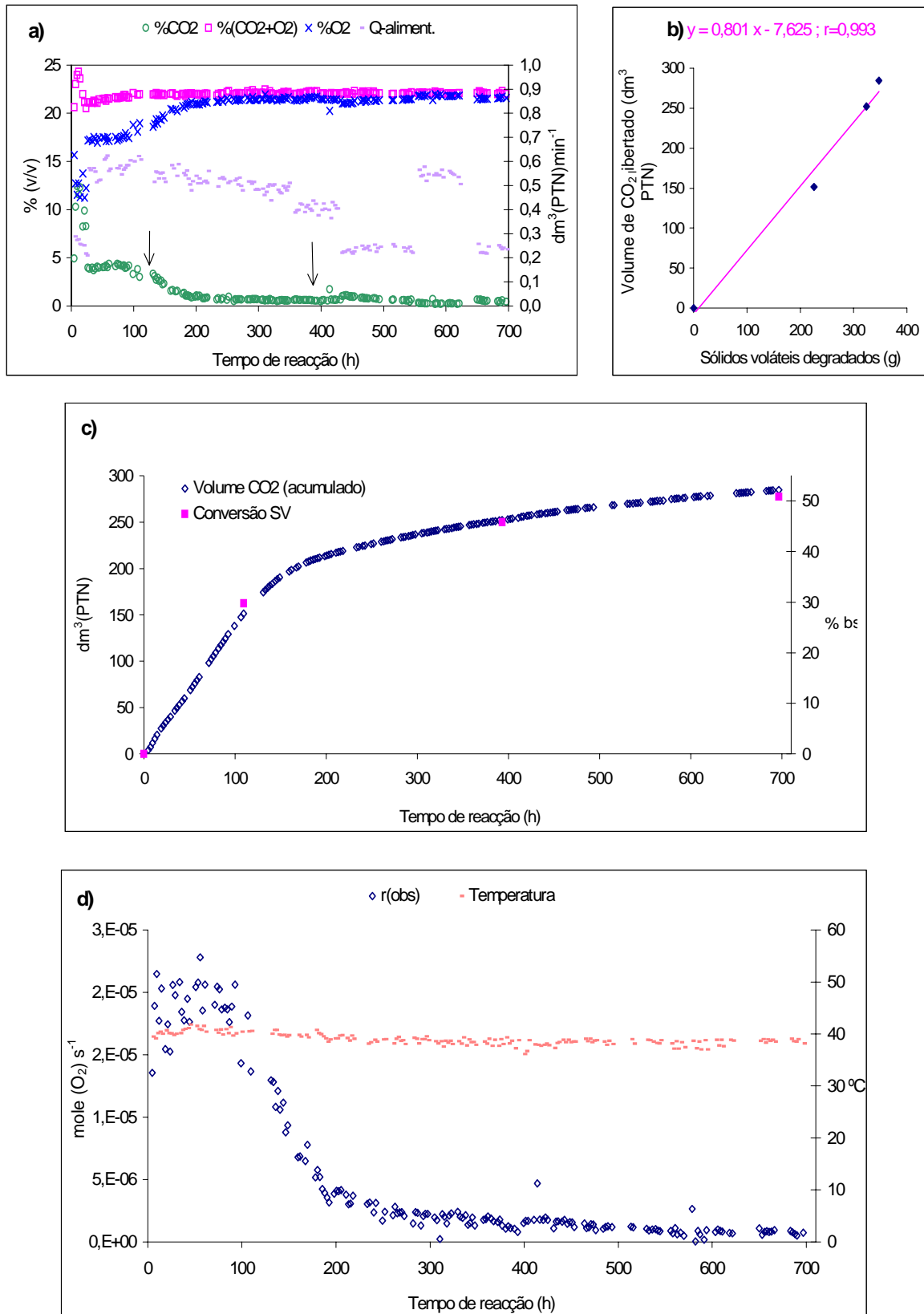


Figura P.6 - Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)40. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação .

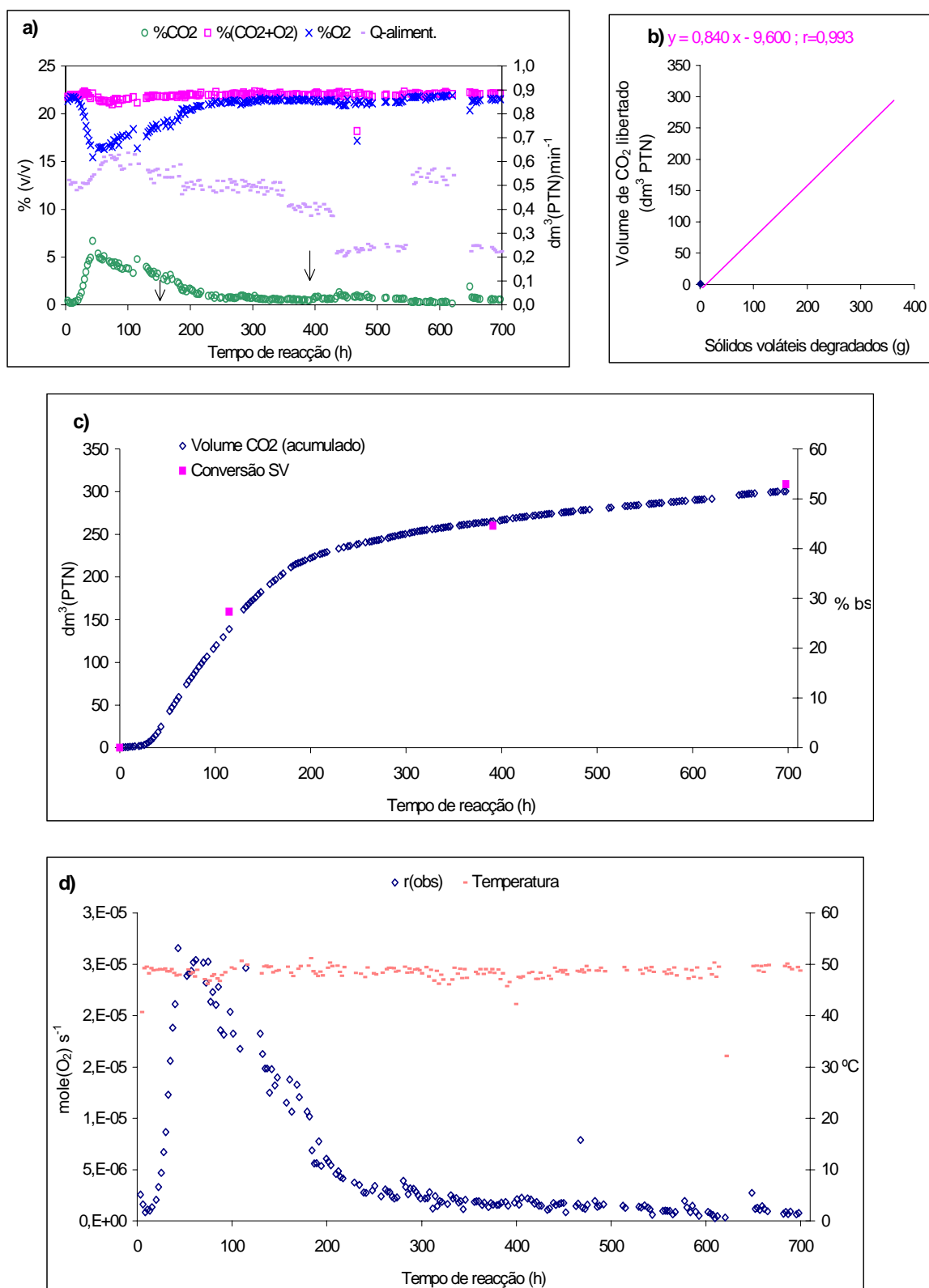


Figura P.7 - Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)50A. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

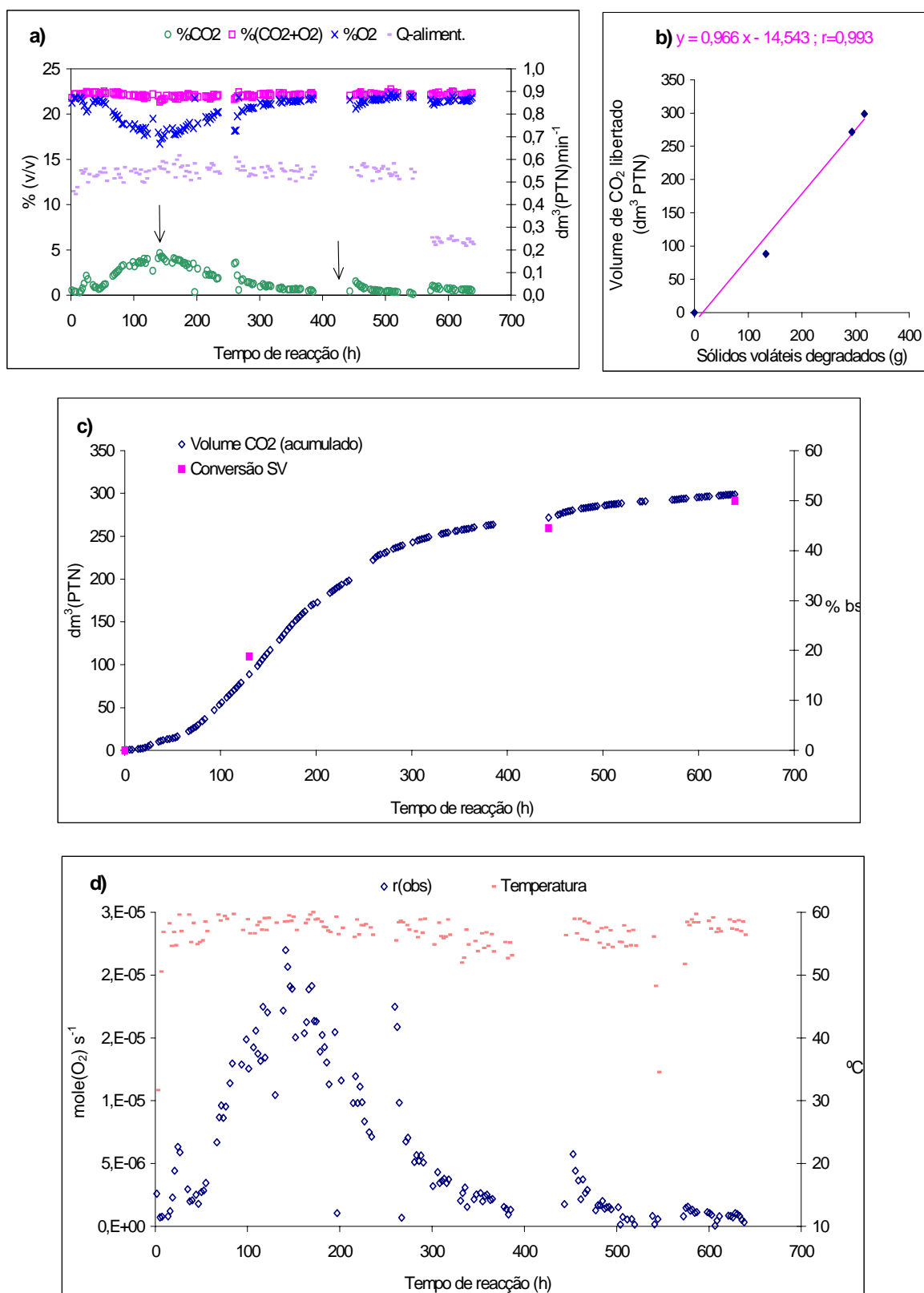


Figura P.8 - Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)60. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

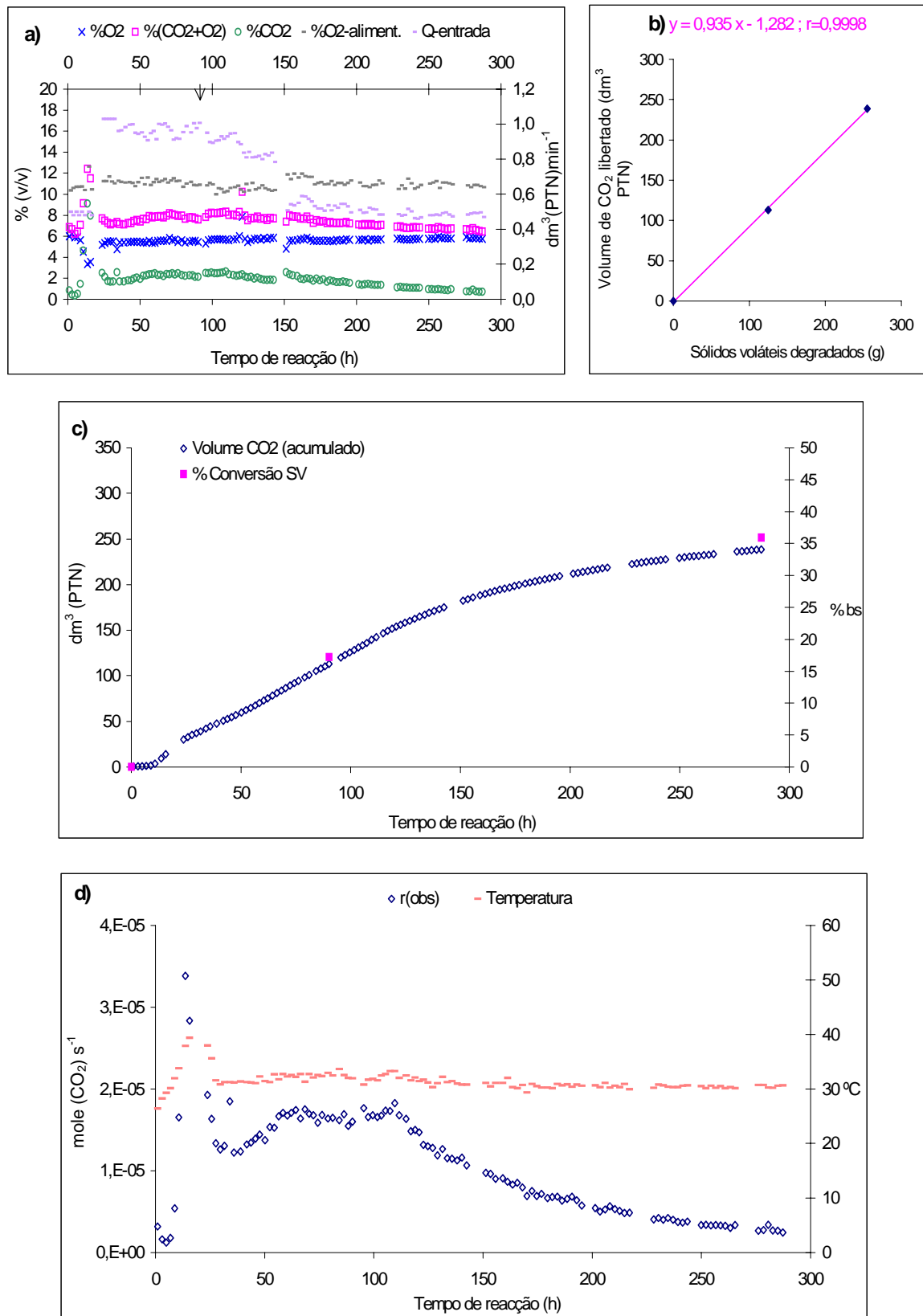


Figura P.9 - Resultados de compostagem no ensaio 10M(25)30. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

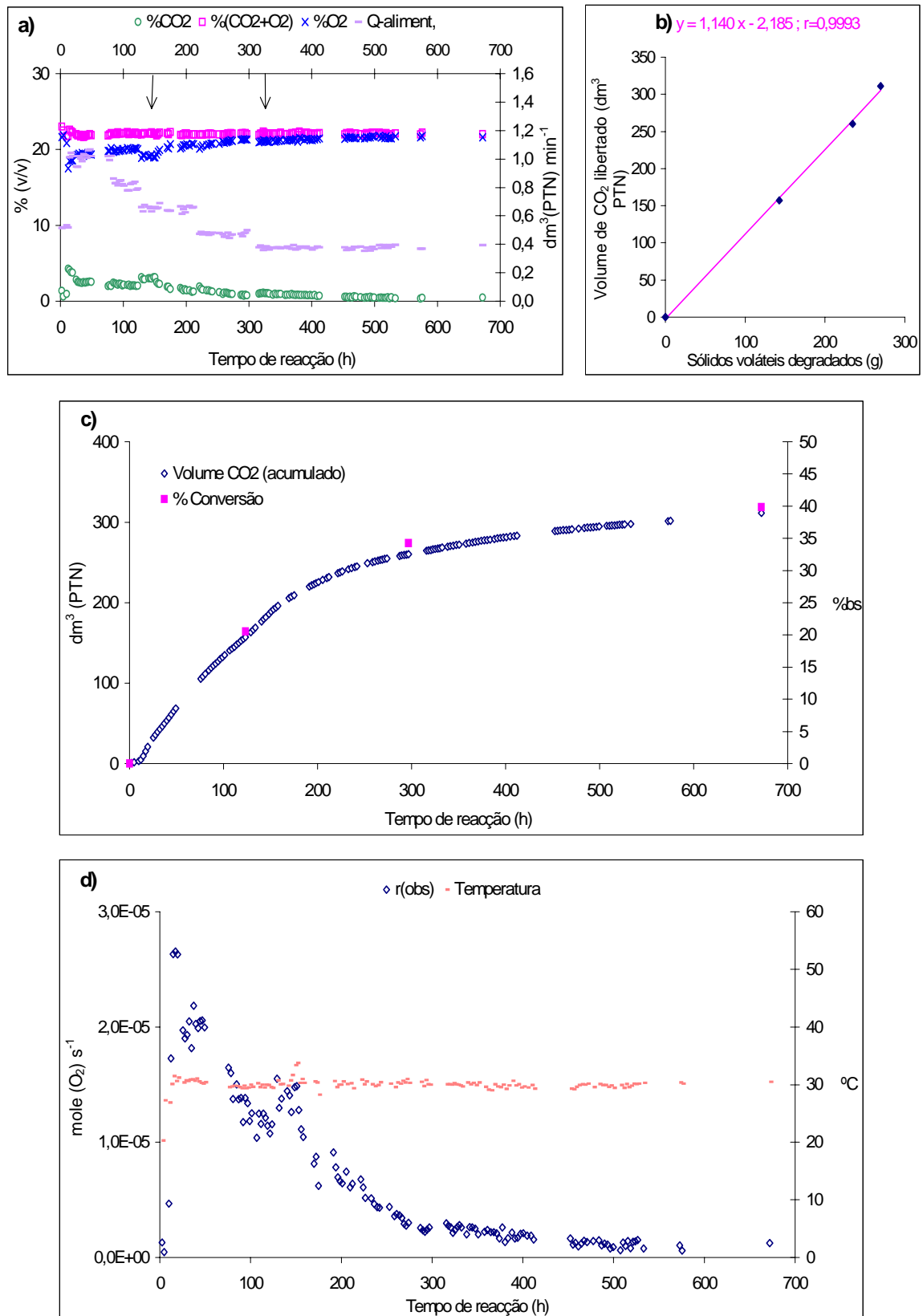


Figura P.10 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)30B. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

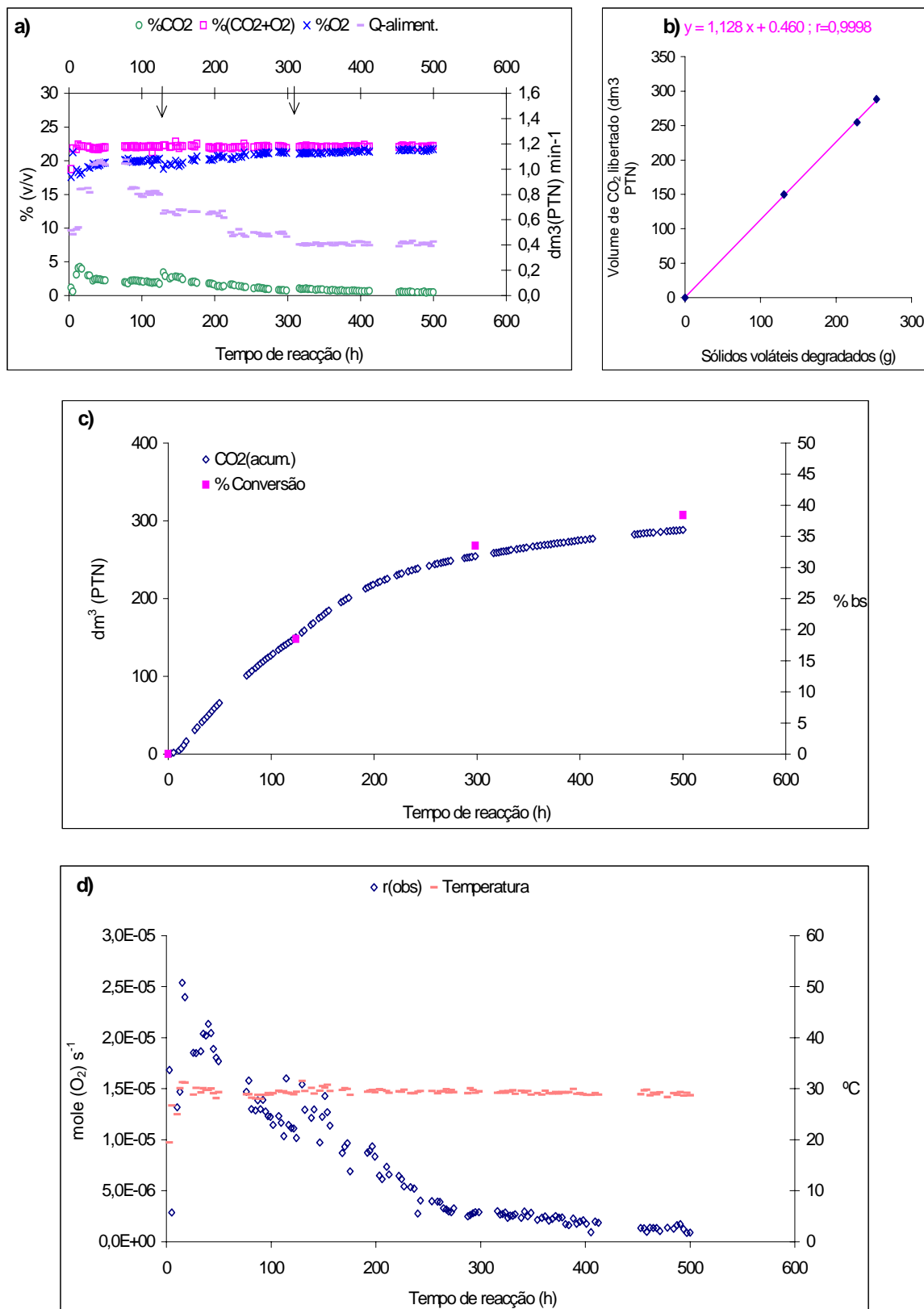


Figura P.11 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)30C. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.



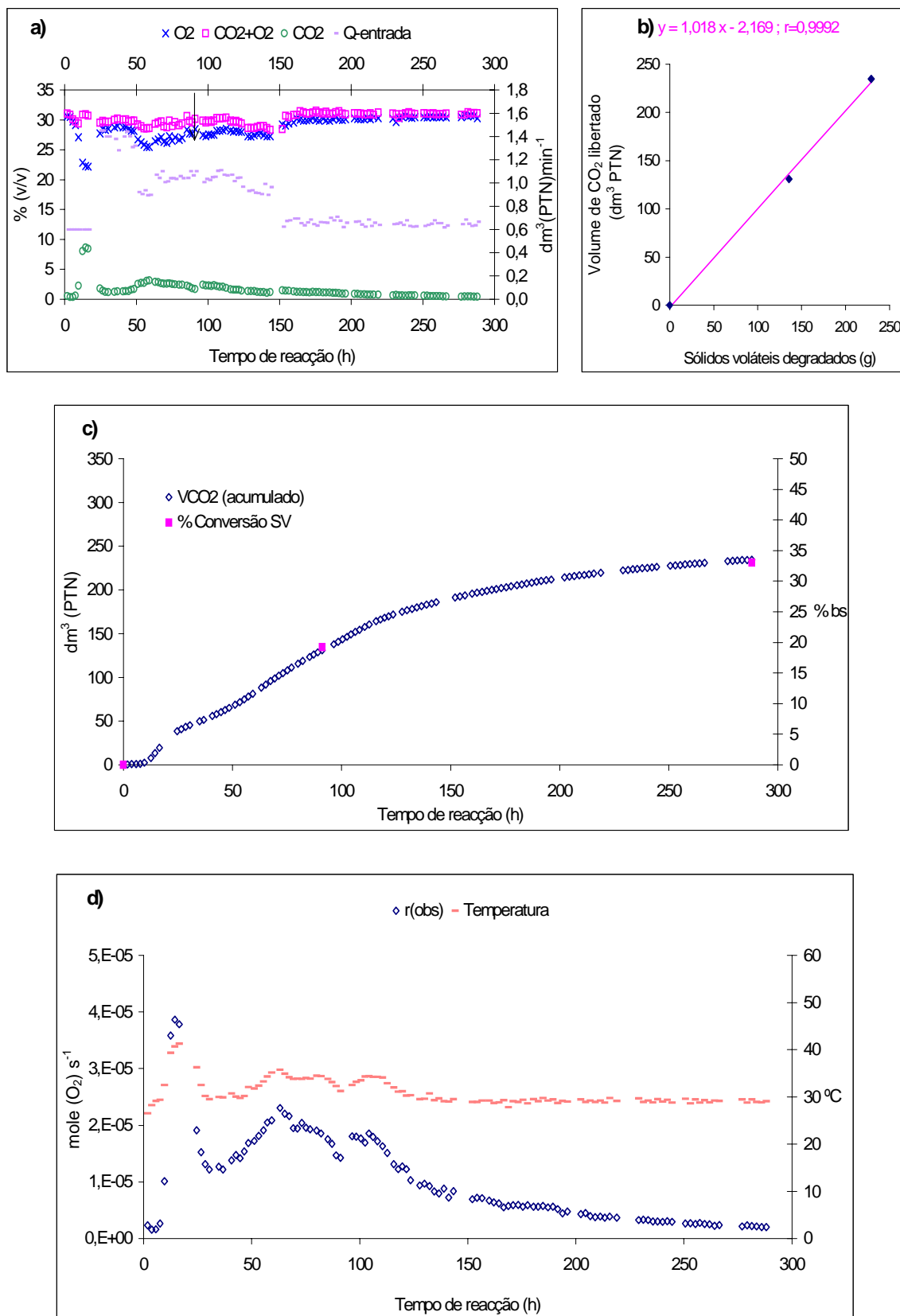


Figura P.12 – Resultados de compostagem no ensaio 30M(25)30. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de CO<sub>2</sub> libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

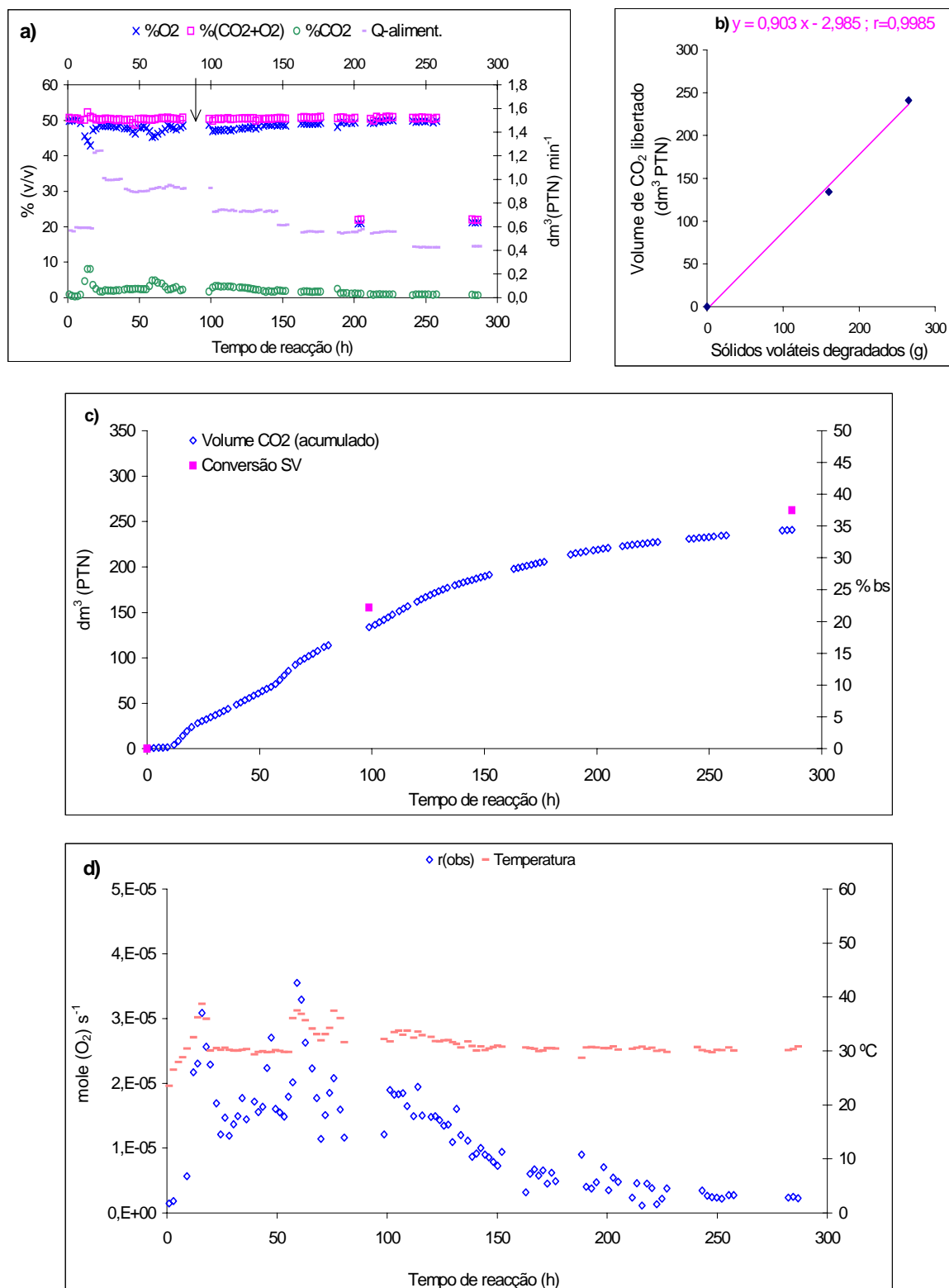


Figura P.13 – Resultados de compostagem no ensaio 50M(25)30A. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

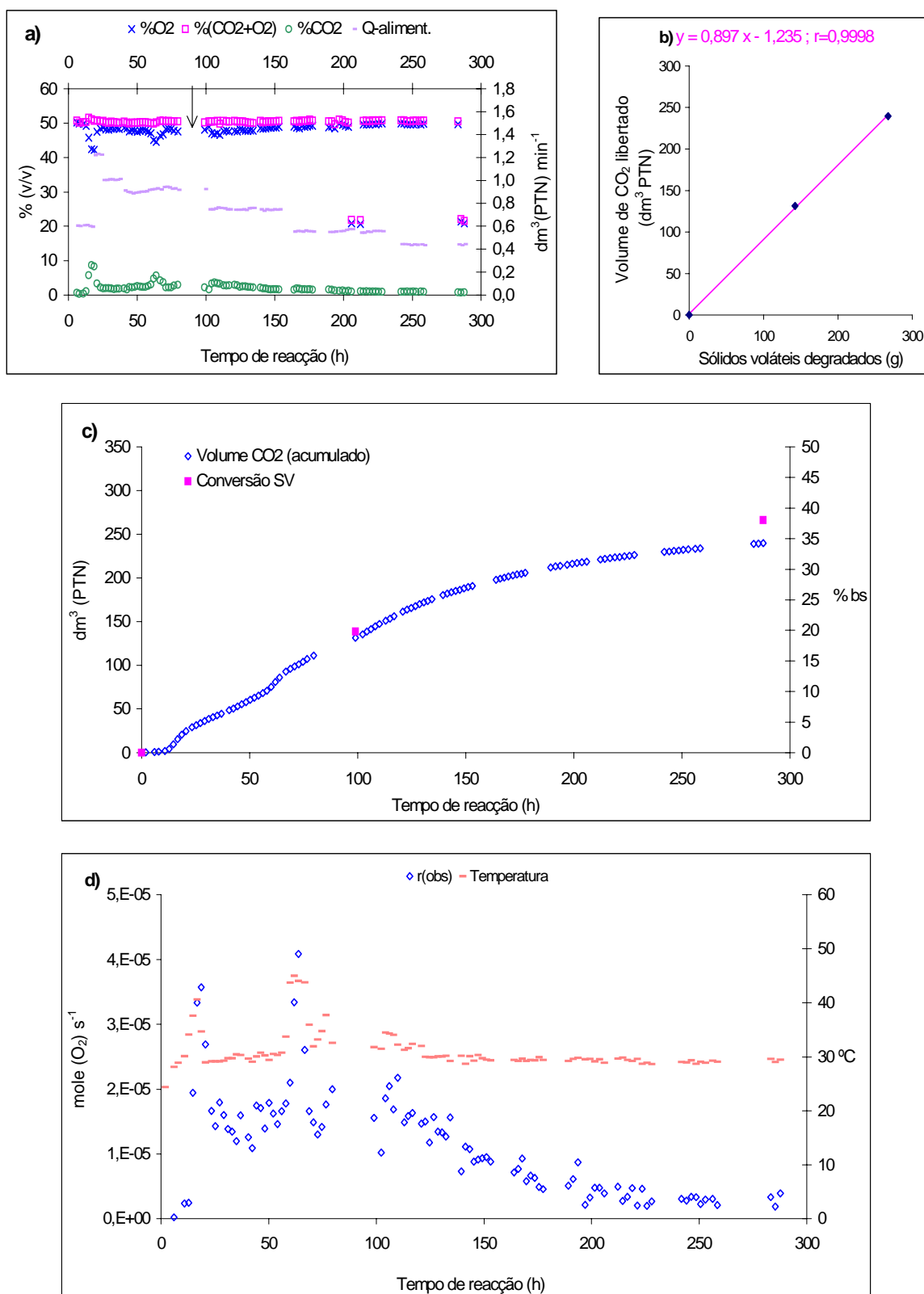


Figura P.14 – Resultados de compostagem no ensaio 50M(25)30B. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável, temperatura de operação e pH.

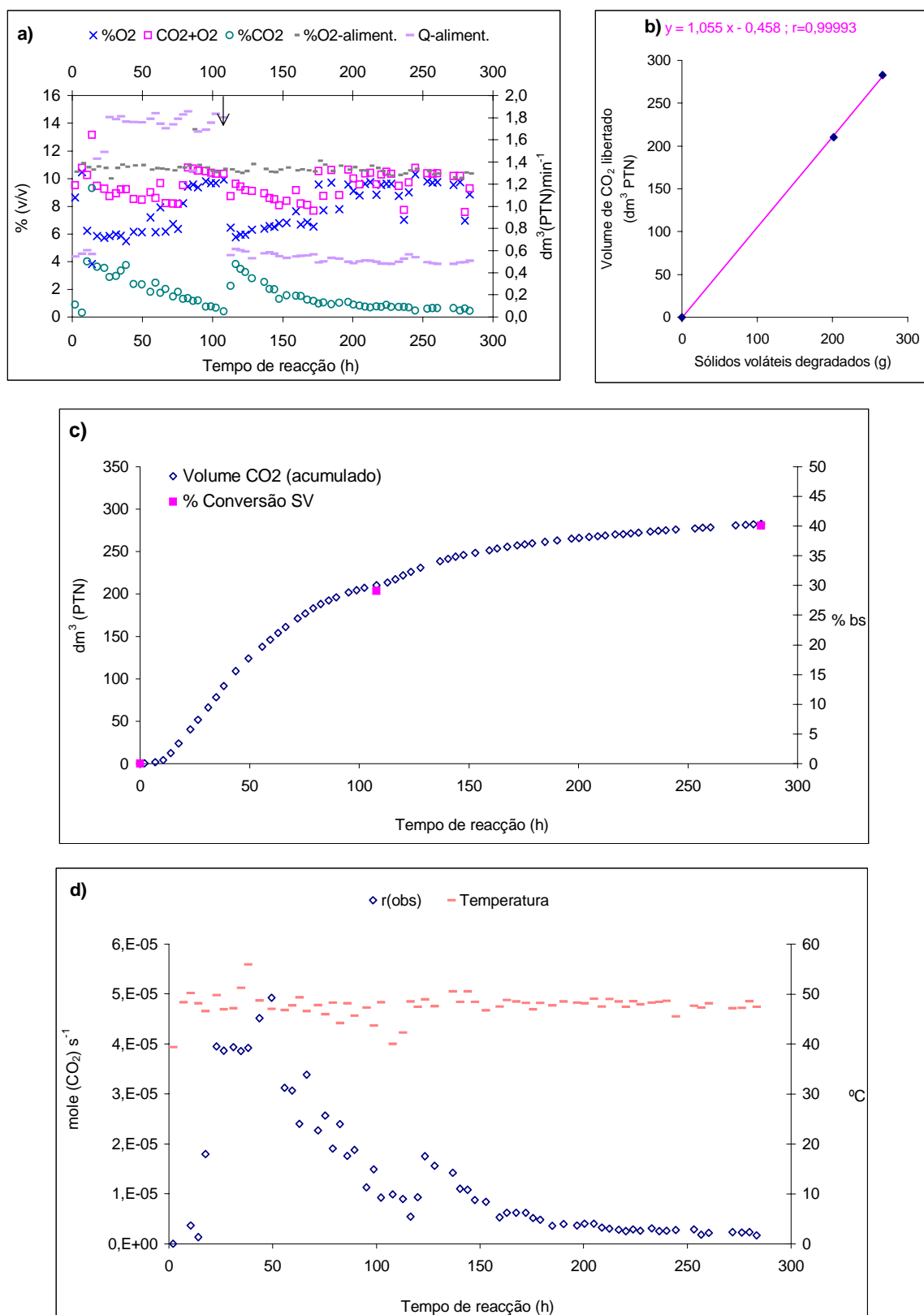


Figura P.15 – Resultados de compostagem no ensaio 10M(25)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

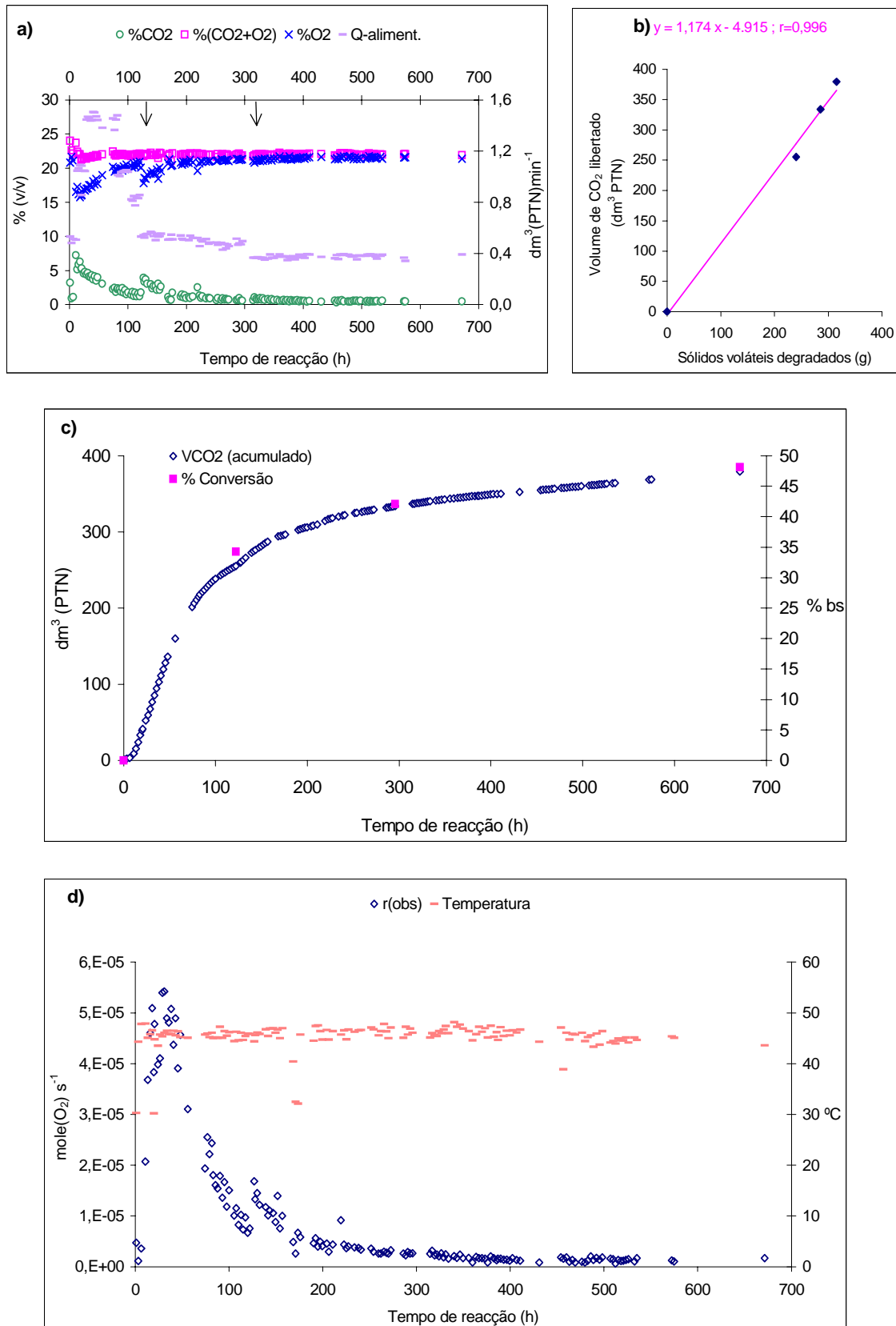


Figura P.16 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)50B. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

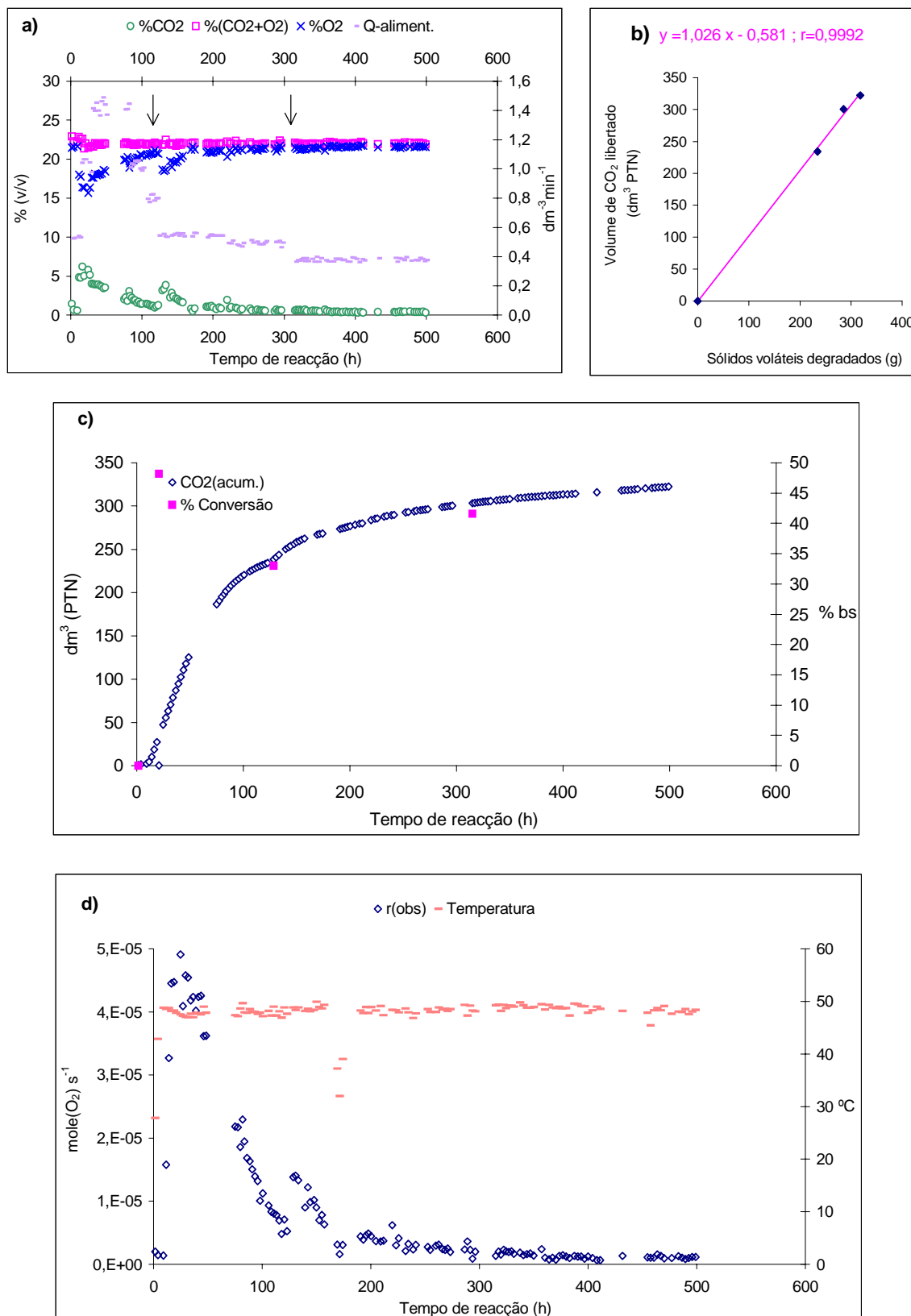


Figura P.17 – Resultados de compostagem no ensaio 21M(25)50C. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

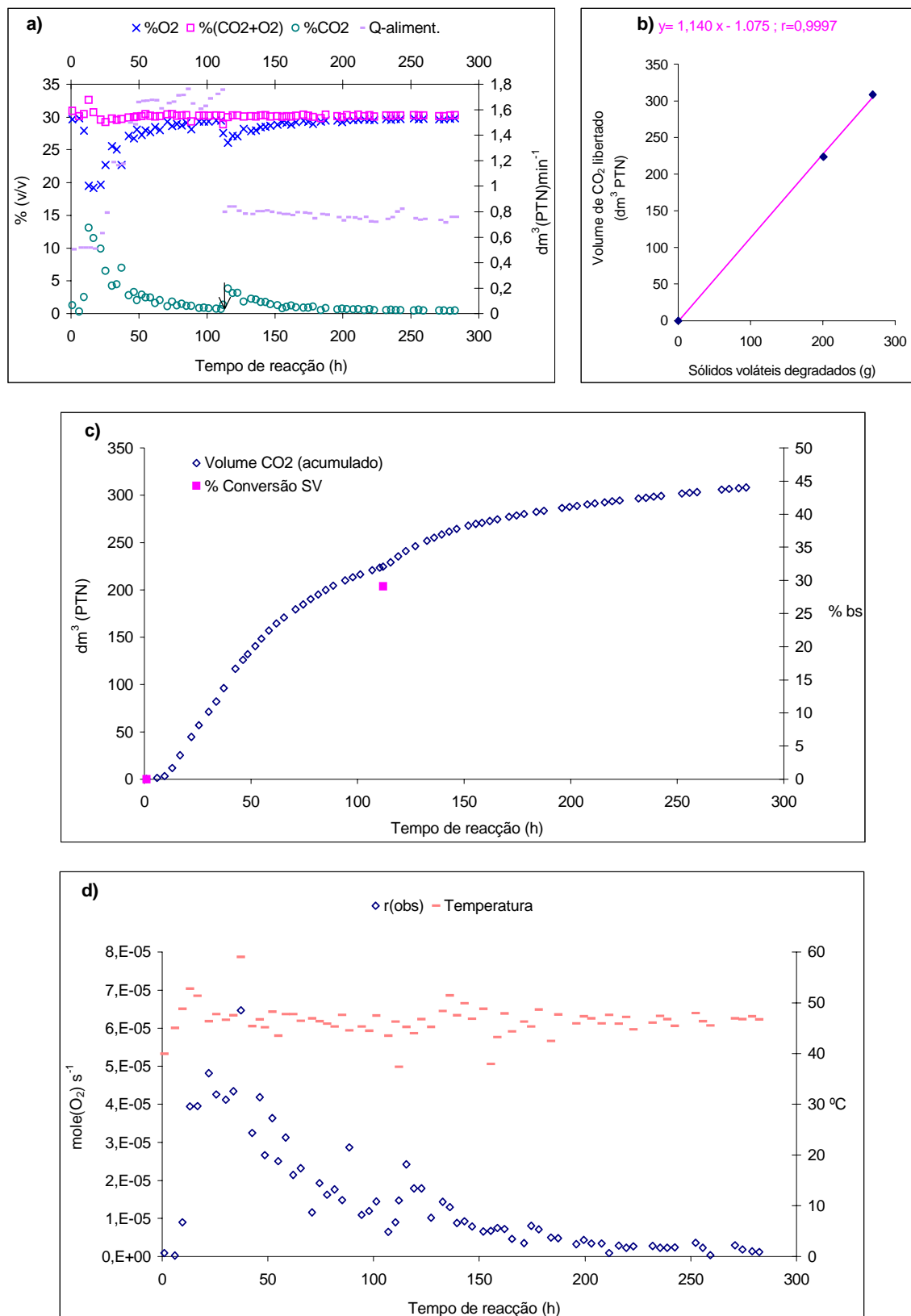


Figura P.18 – Resultados de compostagem no ensaio 30M(25)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $CO_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.

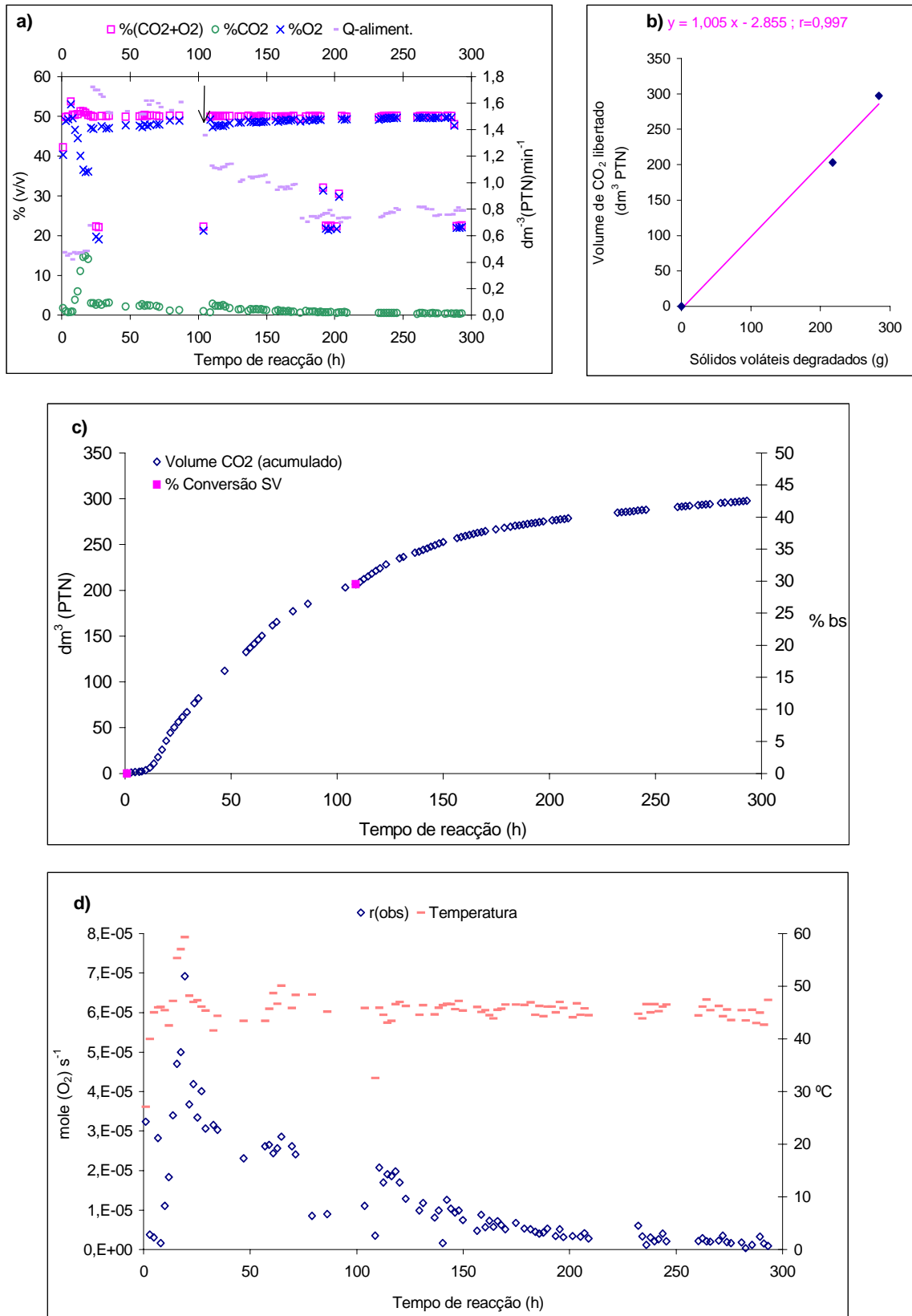


Figura P.19 – Resultados de compostagem no ensaio 50M(25)50. a) Condições de arejamento e exaustão. b) Estequiometria. c) Volume de  $\text{CO}_2$  libertado acumulado e conversão de sólidos voláteis. d) Velocidade observável e temperatura de operação.



## ANEXO Q

### Balanço mássico dos ensaios experimentais

O balanço mássico em cada ensaio experimental, consiste em verificar se é satisfeita a relação:

$$\begin{aligned} \text{Massa de SV degradados} + \text{Massa de O}_2 \text{ consumido} &= \\ &= \text{Massa de CO}_2 \text{ libertado} + \text{Massa de H}_2\text{O produzida} \end{aligned}$$

na Figura Q.1 está representada esta relação sobre uma recta de 45°, que representa o fecho do balanço.

Como a medição experimental da água produzida foi pouco rigorosa, optou-se por calcular a água produzida estequiometricamente e é com esse valor que é traçado o diagrama da Figura Q.1.

Para a pasta, a reacção de degradação é:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , que em massa é  $162\text{g} + 192\text{g} = 264\text{g} + 90\text{g}$ .

Para a mistura, a reacção de degradação é:  $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{28}\text{N} + 47,25\text{O}_2 = 44\text{CO}_2 + 34,5\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ , que em massa é  $1062\text{g} + 1512\text{g} = 1936\text{g} + 621\text{g} + 17\text{g}$ .

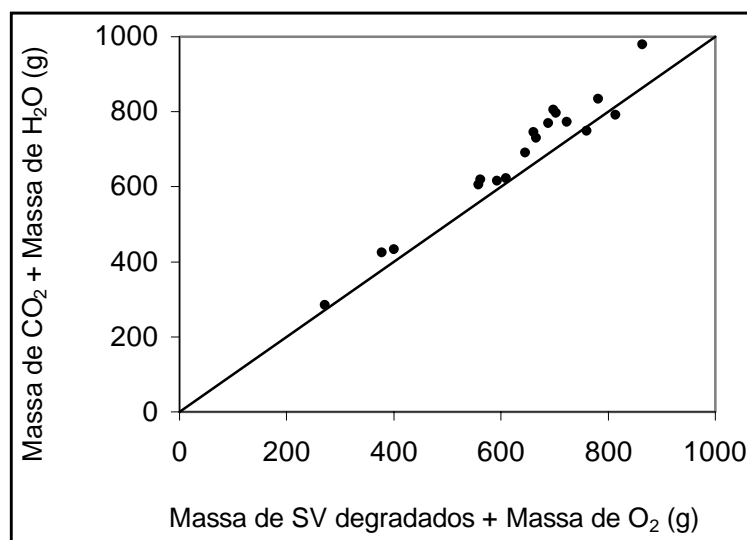


Figura Q.1 – Representação do balanço mássico

O erro de fecho médio é de  $-8,1\%$  variando entre  $2,6$  e  $-15,4\%$  .

É possível tornar mais evidente a amplitude do erro no fecho do balanço mássico através da representação da água calculada estequiometricamente *versus* a água obtida do balanço mássico (Massa de  $\text{H}_2\text{O}$  produzida = Massa de SV degradados + Massa de  $\text{O}_2$  consumido - Massa de  $\text{CO}_2$  libertado), representada na Figura Q.2 .

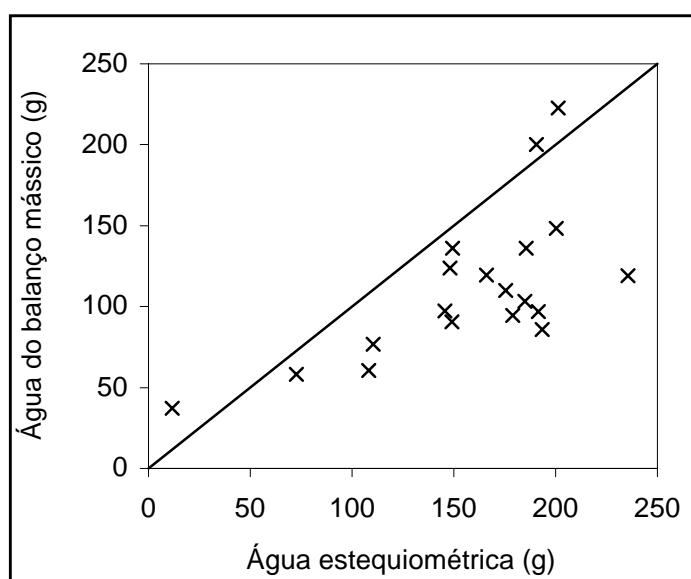


Figura Q.2 – Representação entre a massa de água produzida, calculada pelo balanço mássico e a água teoricamente produzida, calculada pela estequiometria. A recta a  $45^\circ$  representa a igualdade sobre a qual deveriam situar-se os pontos marcados.

NOTA:

Ainda relacionado com o balanço mássico do sistema, em dois dos ensaios de mistura (21M(25)30A e 21M(25)60), determinou-se a quantidade de carbono perdida através dos lixiviados. Assim, analisou-se o CQO (carbono quimicamente oxidável) nas purgas desses ensaios, verificando-se que a massa de carbono lixiviado oscilou entre 1 e 3,5 g nos ensaios completos, situando-se nas primeiras cem horas do processo. Atendendo à pequenez do valor, esta massa de carbono não afecta o balanço mássico global.

## ANEXO R

### Determinação experimental do coeficiente de dispersão do oxigénio

A determinação experimental do coeficiente de difusão, medido num meio poroso, tem o significado de um coeficiente de difusão impedida, que por analogia, corresponderá ao coeficiente dispersão axial em meios porosos, tradicionalmente determinado através da realização de ensaios de traçador.

Esta ideia conduziu à realização de determinações experimentais da dispersão do oxigénio num meio poroso utilizando uma célula de difusão, que se representa em planta na Figura R.1. A célula é atravessada por duas correntes de gases diferentes,  $O_2$  (na câmara 1) e  $N_2$  (na câmara 2) separadas pelo meio poroso ( $L=20$  mm e comprimento  $\alpha=240$  mm), medindo à saída o teor de  $O_2$  que se difunde equimolecularmente para a corrente de  $N_2$ . Os fluxos na célula estão esquematizados na vista de alçado da Figura R.2 .

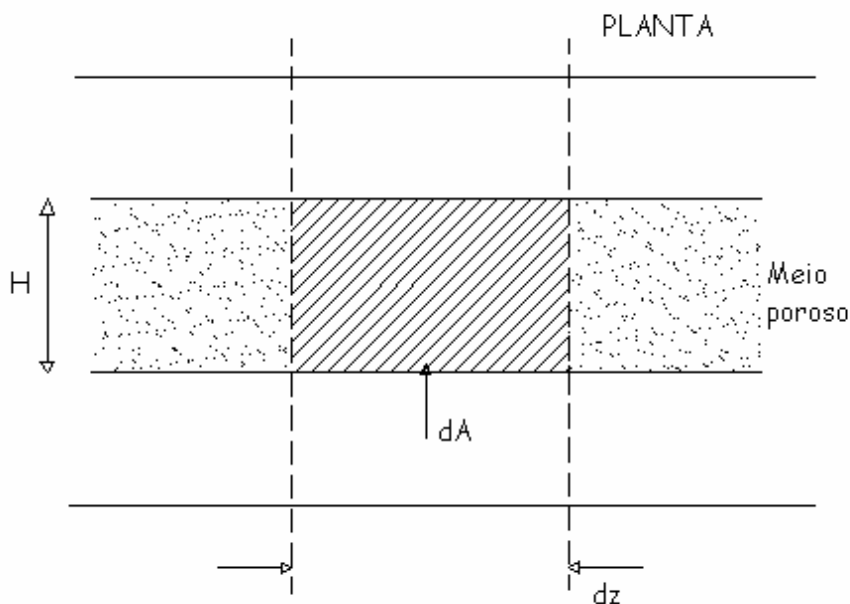


Figura R.1 – Esquema de uma secção infinitesimal do meio poroso de comprimento  $dz$ , com altura  $H$  variável entre 20 e 12 mm, consoante o grau de compactação, e, com a área  $dA$  exposta ao fluxo gasoso

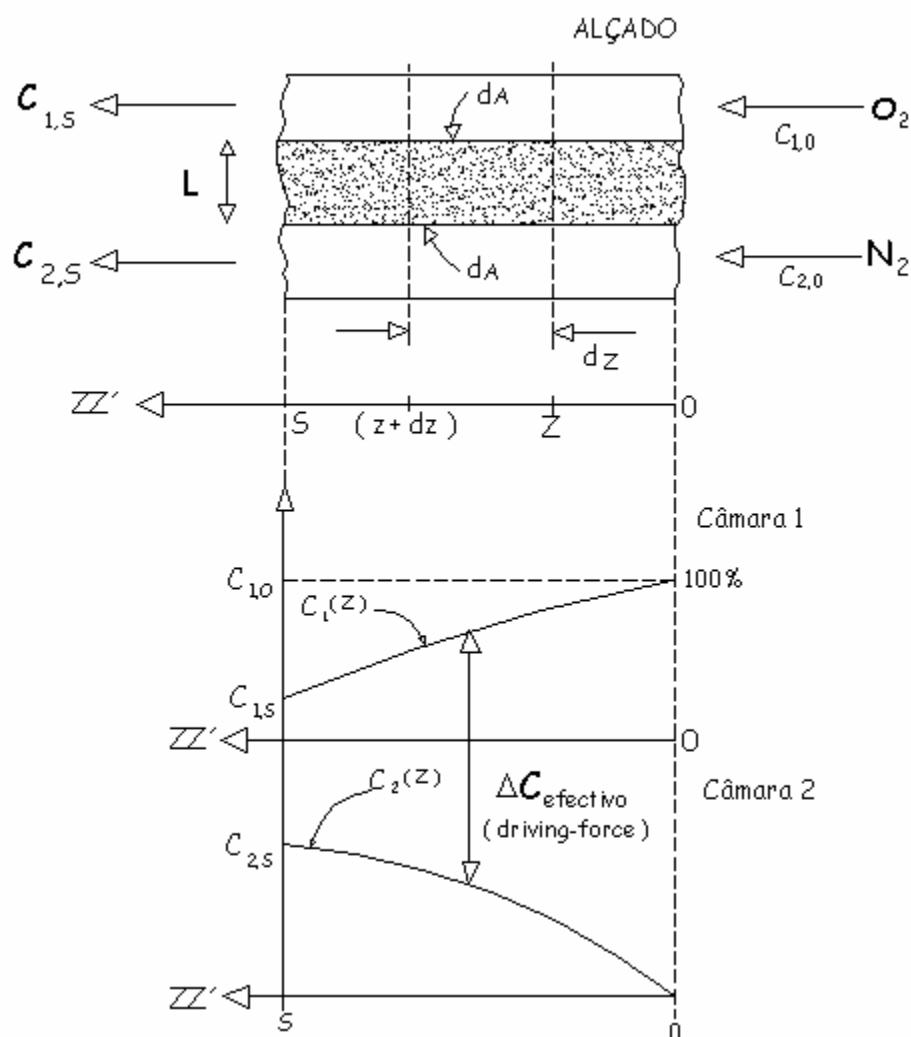


Figura R.2 – Representação esquemática dos fluxos de oxigénio e azoto na célula de difusão

**NOTA R.1 - Dedução das equações de balanço mássico na célula para cálculo do coeficiente de dispersão,  $D$ :**

Devido ao comprimento da célula, os perfis de concentração (de  $O_2$  e  $N_2$ ) ao longo da câmara de difusão não são constantes e a aplicação da lei de Fick não é directa, sendo necessário efectuar a correcção para a existência desses perfis, permitindo assim estabelecer a força motriz efectiva para a difusão ( $C_1(z) - C_2(z)$ ) em qualquer ponto ao longo da célula.

Na câmara 1:

$$\left( O_2 \text{ entra} \right) = \left( O_2 \text{ transferido por difusão para a câmara 2} \right) + \left( O_2 \text{ sai} \right)$$

$$v_1 \cdot C_1(z) = dA \cdot D \cdot \frac{C_1(z) - C_2(z)}{L} + v_1 \cdot [C_1(z) + dC_1(z)]$$

Na câmara 2:

$$\left( O_2 \text{ entra} \right) + \left( O_2 \text{ transferido por difusão da câmara 1} \right) = \left( O_2 \text{ sai} \right)$$

$$v_2 \cdot C_2(z) + dA \cdot D \cdot \frac{C_1(z) - C_2(z)}{L} = v_2 \cdot [C_2(z) + dC_2(z)]$$

Ou seja, o sistema é:

$$\begin{cases} -v_1 \cdot dC_1(z) = dA \cdot D \cdot \frac{C_1(z) - C_2(z)}{L} \\ dA \cdot D \cdot \frac{C_1(z) - C_2(z)}{L} = v_2 \cdot dC_2(z) \end{cases}$$

sendo  $v_1$  e  $v_2$  os caudais volumétricos.

A pressão e temperatura constantes, passando  $C_i$  para  $y_i$ , vem:

$$\begin{cases} -v_1 \cdot dy_1(z) = \frac{H \cdot D}{L} \cdot [y_1(z) - y_2(z)] \cdot dz & \dots (R.1) \\ \frac{H \cdot D}{L} \cdot [y_1(z) - y_2(z)] \cdot dz = v_2 \cdot dy_2(z) & \dots (R.2) \end{cases}$$

Uma forma possível de resolver este sistema consiste em eliminar o termo comum

$$\frac{H \cdot D}{L} \cdot [y_1(z) - y_2(z)] \cdot dz$$

às duas equações (por adição membro a membro das duas equações), obtendo-se:

$$-v_1 \cdot dy_1(z) = v_2 \cdot dy_2(z)$$

Se  $v_1$  e  $v_2$  forem constantes,

$$-v_1 \cdot \int_{y_{1,0}(=1)}^{y_1(z)} dy_1 = v_2 \cdot \int_{y_{2,0}(=0)}^{y_2(z)} dy_2$$

donde:

$$\boxed{y_1(z) = 1 - \frac{v_2}{v_1} \cdot y_2(z)} \quad \dots (R.3)$$

como era intuitivamente de esperar.

Esta relação entre  $y_1(z)$  e  $y_2(z)$ , equação (R.3), permite agora integrar o sistema de equações (R.1) e (R.2).

Considerando  $v_1 = v_2 = v$ , a equação (R.2) dá:

$$\frac{H \cdot D}{L} \cdot [1 - 2 \cdot y_2(z)] \cdot dz = v \cdot dy_2(z)$$

e, integrando:

$$\int_{y_{2,0}(=0)}^{y_2(z)} \frac{1}{1 - 2 \cdot y_2(z)} \cdot dy_2(z) = \frac{H \cdot D}{L \cdot v} \int_0^z dz$$

$$-\frac{1}{2} \cdot \ln[1 - 2 \cdot y_2(z)]_0^{y_2(z)} = \frac{H \cdot D}{L \cdot v} \cdot z$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{1}{1 - 2 \cdot y_2(z)}\right) = \frac{2 \cdot H \cdot D}{L \cdot v} \cdot z} \quad \dots (R.4)$$

À saída ( $z = \alpha$ )

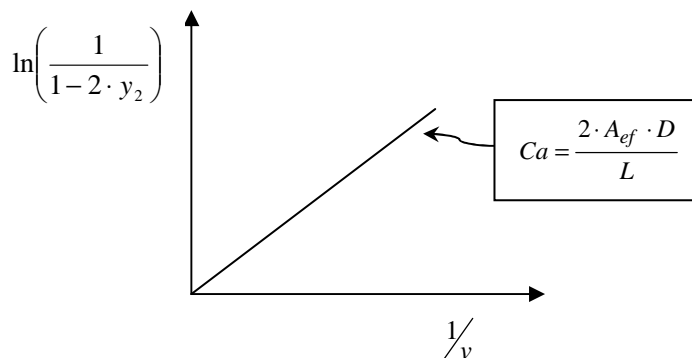
$$\boxed{\ln\left(\frac{1}{1 - 2 \cdot y_2}\right) = \frac{2 \cdot A_{ef} \cdot D}{L} \cdot \frac{1}{v}} \quad \dots (R.5)$$

em que:

$A_{ef}$  = Área de difusão efectiva

$A_{ef} = \alpha \cdot H$  – Área de fio da rede do suporte do meio poroso

A linearização da equação (R.5) permite calcular  $D$  a partir do coeficiente angular da recta representada no diagrama ao lado, resultante das várias medições experimentais da fracção volumétrica de  $O_2$  na corrente de  $N_2$  ( $y_2$ ) para diferentes caudais volumétricos ( $v$ ).



## NOTA R.2 – Experiência na célula de difusão

O meio poroso ensaiado consistiu no substrato de mistura de casca, farelo e farinha de arroz na proporção mássica de 50:34:16, respectivamente, cujas características físicas são apresentados na Tabela 8.2 da Secção 8.3 do texto principal.

O objectivo da experiência consistiu na determinação da influência da humidade, compactação e grau de compostagem no coeficiente de dispersão do oxigénio no substrato de mistura.

Assim, efectuaram-se diferentes medições na célula de difusão alterando o estado do material e variando o caudal volumétrico dos gases entre 1000 e 2750  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ :

- i) para diferentes teores de humidade (30, 40, 50 e 60 %);
- ii) para diferentes graus de degradação de sólidos voláteis;
- iii) para cada um dos casos em i) e ii), o material foi sujeito a diferentes graus de compactação: 0 ; 1 ( $\equiv$  23% de redução de volume) e 2 ( $\equiv$  53% de redução de volume).

Os fluxos de  $O_2$  e  $N_2$  através da célula de difusão foram controlados por válvulas de agulha e um medidor de fluxo mássico da ALLBORG da gama 0 – 5000  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ . A montagem de um manómetro de coluna de água a montante e de outro manómetro piezoeléctrico (0 - 100 mbar) a jusante da célula, permitiram identificar e neutralizar as perdas de carga no seu interior. As medições da fracção volumétrica de  $O_2$  na corrente

de  $N_2$  ( $y_2$ ), efectuaram-se em estado estacionário num medidor de oxigénio da SIGNAL mod. 8000, na gama de 0 a 25%.

Nas várias experiências foram realizadas três réplicas.

### NOTA R.3 – Determinação experimental da porosidade do meio poroso

Paralelamente às determinações na célula de difusão, efectuaram-se medições da perda de carga do meio poroso nas mesmas condições referidas em i), ii) e iii) da NOTA R.2, com o objectivo de determinar a porosidade do material nessas condições. Para o efeito, foi utilizado um tudo em vidro acrílico ( $\phi=2,2$  cm e  $L=13,9$  cm) atravessado por uma corrente de ar e medida a perda de carga com um manómetro de coluna de água. A porosidade,  $\varepsilon$ , foi calculada através da equação de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} \rho \frac{d_p}{G_o^2} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = 150 \mu \frac{1-\varepsilon}{d_p G_o} + 1,75 \quad \dots R.6$$

a partir da medição de  $\Delta P/L$  em função de  $G_0$  ( $G_0 = \rho_{ar} \cdot u_0$  sendo  $u_0$  a velocidade superficial) para várias condições de humidade e compactação. Os resultados ilustram-se na Figura R.3 (ver Gomes, 1999).

É de notar a concordância existente entre os valores resultantes das determinações experimentais da porosidade para uma compactação nula e a estimativa da porosidade (FAS) através das expressões apresentadas na Secção 1.3.3 do texto principal.

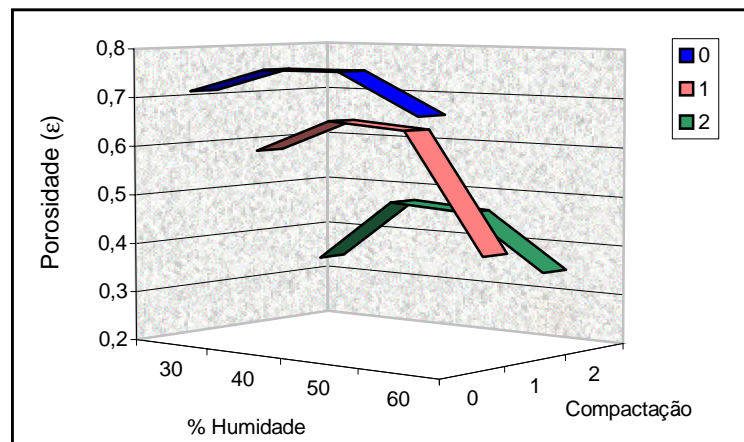


Figura R.3 – Variação da porosidade do meio poroso com a humidade para várias compactações



## NOTA R.5 – Resultados da experiência na célula de difusão

Os resultados das medições efectuadas na célula de difusão foram tratados de acordo com o exposto na NOTA R.1 e graficados nas Figuras R.5 a R.8 segundo a equação (R.5). Nas figuras referidas são apresentadas as várias rectas de regressão linear correspondentes a cada um dos estados do material, acompanhadas dos respectivos limites de confiança do coeficiente angular para 95% de confiança (Kreyszig, 1970).

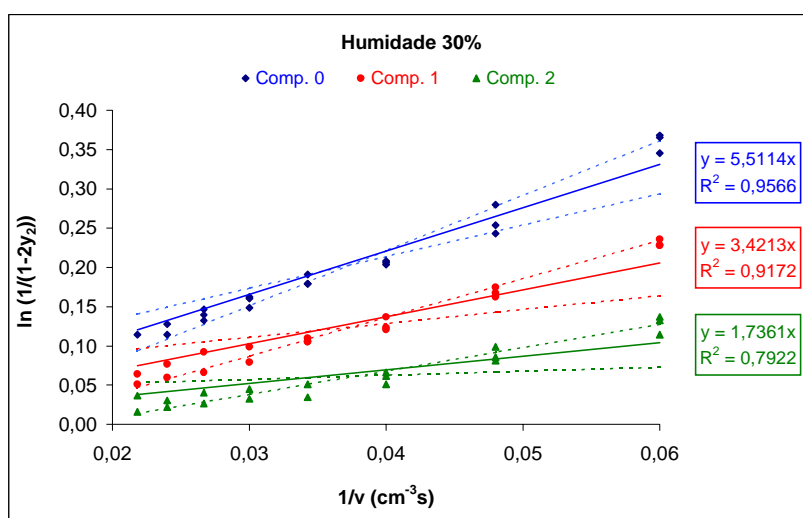


Figura R.4 – Rectas de regressão linear e respectivos limites de confiança (a tracejado) para a determinação de  $D$  no substrato com 30 % de humidade, a cada compactação .

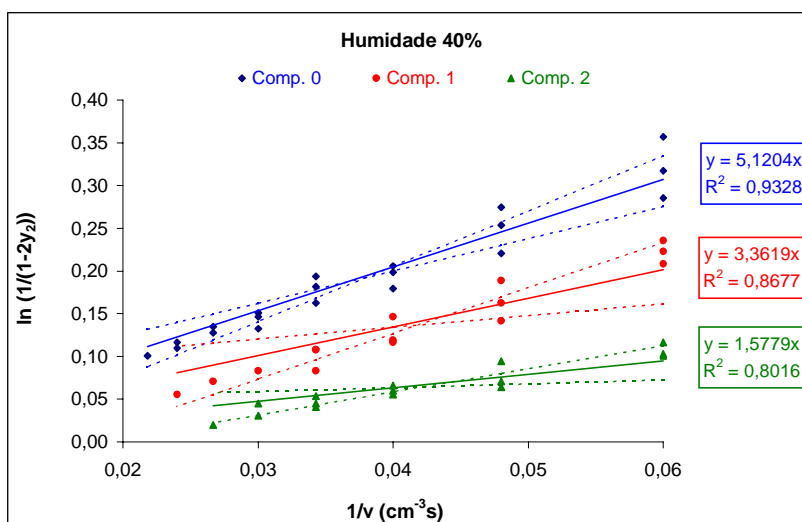


Figura R.5 – Rectas de regressão linear e respectivos limites de confiança (a tracejado) para a determinação de  $D$  no substrato com 40 % de humidade, a cada compactação .

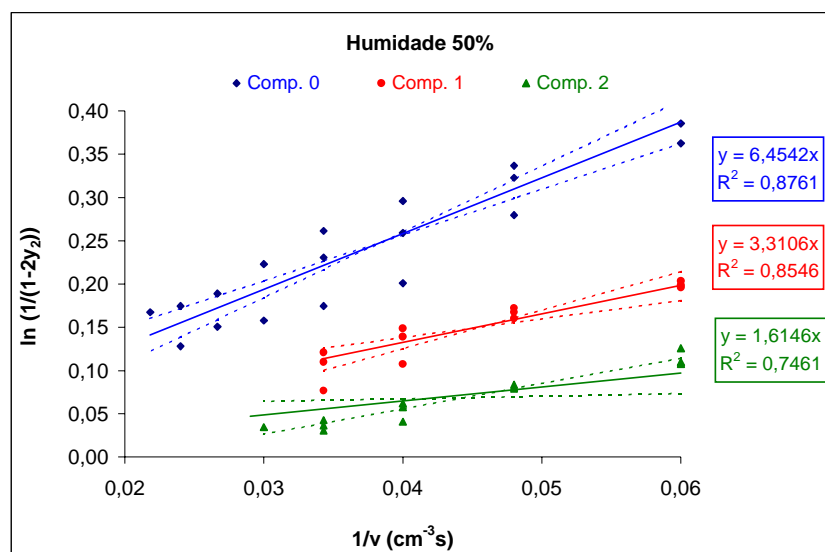


Figura R.6 – Rectas de regressão linear e respectivos limites de confiança (a tracejado) para a determinação de  $D$  no substrato com 50 % de humidade, a cada compactação .

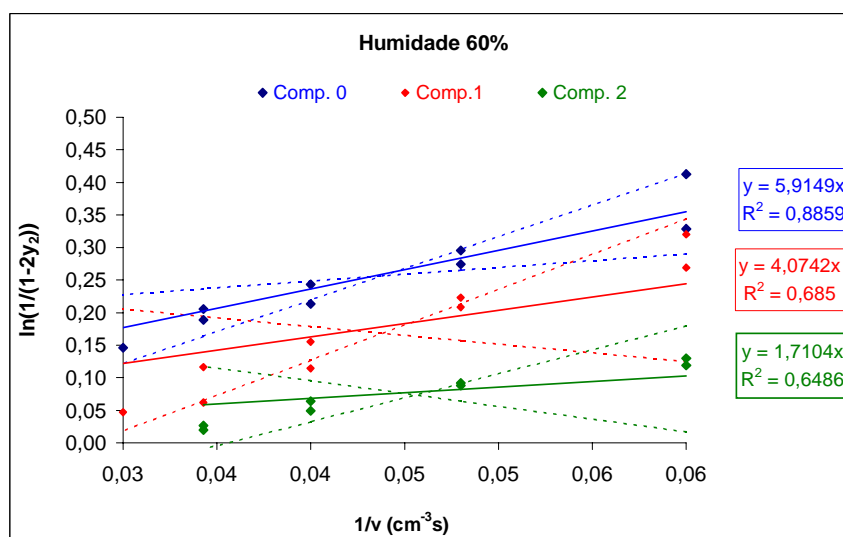


Figura R.7 – Rectas de regressão linear e respectivos limites de confiança (a tracejado) para a determinação de  $D$  no substrato com 60 % de humidade, a cada compactação .

Os valores numéricos que se obtêm experimentalmente para o coeficiente de dispersão do oxigénio no substrato, encontram-se resumidos na Tabela R.1 e ilustrados na Figuras R.8 e R.9. A Figura R.9 pretende ilustrar a variação do coeficiente de dispersão com o grau de compostagem, após tratamento de resultados similar ao dos ensaios com material não degradado.

Tabela R.1 - Coeficientes de dispersão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , PTN) obtidos para diferentes teores de humidade, compactação e degradação de sólidos voláteis.

COMPAC- TAÇÃO	HUMIDADE				DEGRADAÇÃO DE SV		
	30 %	40 %	50 %	60 %	23%	38%	48 %
0	$0,120 \pm 27\%$	$0,111 \pm 26\%$	$0,140 \pm 18\%$	$0,129 \pm 65\%$	0,235	0,111	0,084
1	$0,091 \pm 46\%$	$0,089 \pm 59\%$	$0,088 \pm 35\%$	0,108	0,239	0,063	0,047
2	$0,059 \pm 71\%$	$0,054 \pm 72\%$	$0,055 \pm 81\%$	0,059	0,264	0,022	0,011

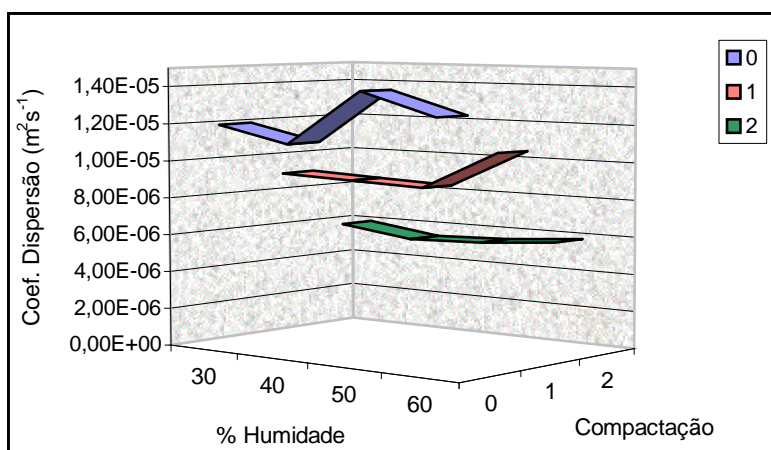


Figura R.8 – Variação do coeficiente de dispersão do substrato de mistura com a humidade e com a compactação.

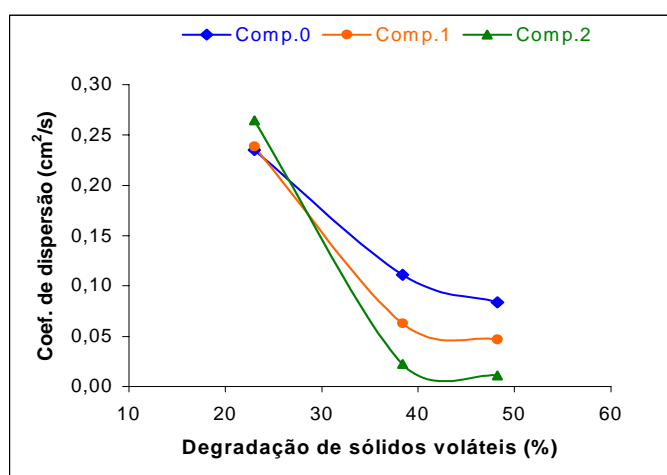


Figura R.9 – Variação do coeficiente de dispersão com o grau de compostagem (degradação de sólidos voláteis) e com a compactação, em material degradado com teor de humidade oscilando entre 45 e 55 % .

Através do cruzamento dos valores de porosidade da Figura R.3 com os valores de coeficiente de dispersão da Figura R.8, é possível relacionar o coeficiente de dispersão com a porosidade, conforme se ilustra na Figura R.10.

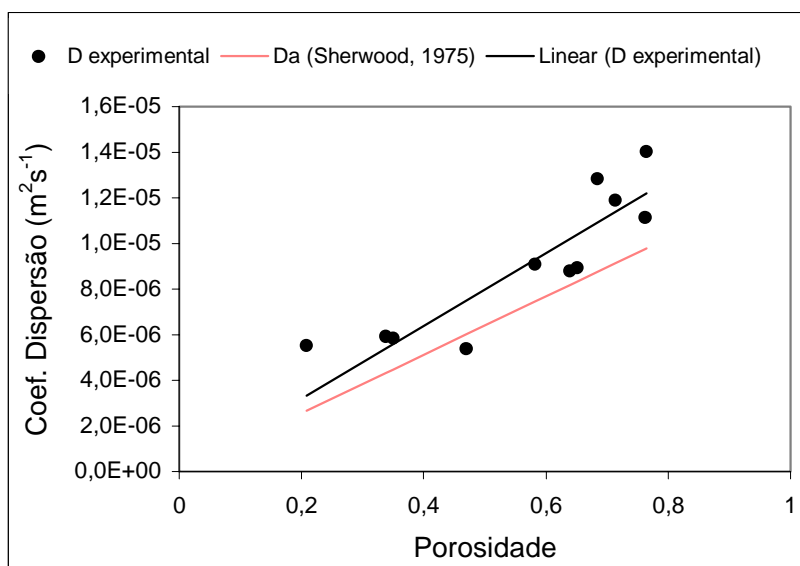


Figura R.10 – Variação do coeficiente de dispersão com a porosidade. A recta de regressão linear dos pontos experimentais é  $y = 1,60 \cdot 10^{-5} x$  ;  $r^2 = 0,77$ .

Na Figura R.10 representa-se a relação entre o coeficiente de dispersão determinado experimentalmente e a porosidade, através da relação linear  $D = 1,60 \cdot 10^{-5} \varepsilon$ , e, compara-se com a correlação para o cálculo de coeficientes de dispersão axial em leitos fixos segundo Sherwood, 1975, presente na Figura J.1 do ANEXO J. Essa correlação simplificada resulta que  $Da = \varepsilon De / \sqrt{2}$ , sendo  $De$  o coeficiente de difusão molecular, que para o oxigénio no ar é  $1,81 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (a PTN), ficando  $Da = 1,28 \cdot 10^{-5} \varepsilon$  (relação representada pela linha a vermelho na Figura R.10). Comparando numericamente as duas relações lineares através dos coeficientes angulares, a diferença é de 20%.

Este exercício permite aceitar com alguma confiança a determinação experimental do coeficiente de dispersão do oxigénio num meio poroso utilizando uma célula de difusão.

## NOTA R.6 – Observações

Analisando a Figura R.8 observa-se que quando o grau de compactação é nulo, a humidade afecta significativamente o  $D_a$ , atingindo este coeficiente, valores mínimos para 40% e valores máximos para 50% de humidade, seguindo-se uma diminuição para teores de 60%. Tal pode ser explicado pelo facto de o composto se encontrar saturado para valores de humidade superiores a 60%. À medida que a compactação aumenta, a influência da humidade decresce, o que é bem visível para a compactação 2, onde o  $D_a$  praticamente não varia com a humidade, ou seja, o efeito da compactação sobrepõe-se ao da humidade .

Este facto também pode ser explicado pela diminuição da porosidade, à medida que aumenta a compactação (Figura R.3). A porosidade, (FAS), apresenta um máximo entre 40 e 50% de humidade, havendo um decréscimo para teores de humidade acima e abaixo destes valores (Figura R.3).

Os pontos experimentais referente à humidade de 60%, são acompanhados de uma grande incerteza, o que pode dever-se ao facto de 60% ser um teor de humidade limite.

Analisando a Figura R.9 observa-se que à medida que aumenta a degradação de sólidos voláteis, diminui o coeficiente de dispersão em todas as compactações. Há uma diminuição brusca do coeficiente de dispersão até cerca de 40% de degradação. A partir desse valor de degradação, o coeficiente de dispersão mantém-se aproximadamente constante.

Como de certo modo era de esperar, à medida que a porosidade diminui (Figura R.10), o o coeficiente de dispersão também baixa, ou seja, a dispersão de oxigénio é dificultada.